ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. ARSON et AUDOUIN, ing. en chef des travaux chim. à la Compagnie parisienne du gaz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'École polytechnique; BERTHELOT, sénateur, membre de l'Institut
BOUILHET, ing. dir. de la maison Christofle; M. BOURGEOIS, répétiteur à l'École polytechnique
BRESSON, ancien directeur des mines et usines de la Société autrichienne des chemins de fer de l'État
BOURGOIN, professeur à l'École de pharmacie; BOUTAN, ingénieur des mines
CAMUS, directeur de la Compagnie du gaz; Ad. CARNOT, directeur des études de l'École des mines
CHARPENTIER (Paul), ingénieur-chimiste expert, essayeur à la Monnaie
CHASTAING, pharmacien en chef de la Pitié; CLEVE, prof. à l'Université d'Upsal; CUMENGE, ingén. en chef des mines
CURIE (J.), maître de conférences à la Faculté des sciences de Montpellier; DEBRAY, membre de l'Institut
DEHÉRAIN, membre de l'Institut, professeur au Muséum
DITTE, professeur à la Faculté des sciences de Paris; DUBREUIL, président de la chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX, prof. à l'Inst. agronom.; DUQUESNAY, ing. des manuf. de l'État; De FORCRAND, docteur ès sciences
FUCHS, ing. en chef des Mines; GARNIER, professeur à la Faculté de médecine de Nancy
GAUDIN, ancien élève de l'École polytechnique, prof. de chimie; GIRARD, directeur du laboratoire municipal
L. GODEFROY, professeur à l'École libre des hautes-études; L. GRUNER, inspecteur général des mines
Ch.-Er. GUIGNET, ancien élève et répétiteur à l'École polytechnique, professeur de chimie
GUNTZ, maître de confér. à la Fac. des sciences de Nancy; HENRIVAUX, direc. de la manufact. des glaces de Saint-Gobain
JOANNIS, maître de conférences à la Faculté des sciences de Bordeaux; JOLY, maître de conférences à la Sorbonne
JUNGFLEISCH, prof. à l'École de pharmacie; KOLB, administ. de la Société des manufact. des produits chimiques du Nord
LEIDIÉ, pharm. en chef de l'hôpital Necker; LEMOINE, ing. en ch. des ponts et chaussées, exam. à l'École polytechnique
LODIN, ing. en chef des mines; MALLARD, prof. à l'École des mines; MARGOTTET, prof. à la Faculté des sciences de Dijon
MARGUERITTE, prés. du conseil d'admin. de la compagnie paris. du gaz
MEUNIER (Stanislas), aide-natur. au Muséum; MOISSAN, agrégé à l'Éc. de pharm.
MOUTIER, examinateur de sortie à l'École polytechnique
MUNTZ, professeur, directeur des laboratoires à l'Institut agronomique; NIVOIT, profess. à l'École des ponts et chaussées.
OGIER, dir. du laboratoire de toxicologie à la préfecture de police; PABST, chimiste principal au laboratoire municipal
PARMENTIER, profes. à la Faculté des sciences de Montpellier; PÉCHINEY, direct. des usines de produits chim. du midi
POMMIER, industriel; PORTES, pharm. en chef de l'hôpital de Lourcine; PRUNIER, prof. à l'École de pharmacie
RIBAN, directeur du laboratoire de la Sorbonne. ROSWAG, ingénieur civil des Mines
ROUSSEAU, s.-dir. du laboratoire de chimie de la Sorbonne; SABATIER, prof. à la Faculté des sciences de Toulouse
SARRAU, professeur à l'École polytechnique; SCHLAGDENHAUFFEN, dir. de l'École de pharmacie de Nancy
SCHLŒSING, prof. au Conservatoire des arts et métiers; SOREL, anc. ingén. des manuf. de l'État
TERREIL, aide-naturaliste au Muséum; TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille
URBAIN, répétiteur à l'École centrale des arts et manufactures; VIEILLE, ing. des poudres et salpêtres
VILLIERS, agrégé à l'École de pharm.; VINCENT, prof. à l'École centrale; VIOLLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon
VILLON, ingénieur chimiste; WICKERSHEIMER, ingénieur en chef des mines, etc.

TOME IV — ANALYSE CHIMIQUE

RÉSUMÉ D'ANALYSE MINÉRALE

Par M. R. METZNER
Préparateur de chimie minérale à la Faculté des sciences de Paris.

PARIS
Vve CH. DUNOD, ÉDITEUR
LIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES MINES
ET DES TÉLÉGRAPHES,
49, Quai des Augustins, 49.

1892

RÉSUMÉ
D'ANALYSE MINÉRALE

Par M. R. METZNER

PREMIÈRE PARTIE
GÉNÉRALITÉS

CHAPITRE PREMIER
MÉTHODES D'ANALYSE

ANALYSE QUALITATIVE. — ANALYSE QUANTITATIVE. — L'analyse chimique se divise tout naturellement en *analyse qualitative* par laquelle on détermine la nature des éléments qui constituent une substance, et en *analyse quantitative* qui fixe la teneur en chacun de ces éléments.

Si l'on n'a aucun renseignement sur l'origine et les circonstances de formation de la matière à analyser, une analyse qualitative complète sera indispensable avant d'aborder le *dosage* des éléments. Si, comme c'est le cas le plus habituel, on possède des indications sur l'origine de la substance, cette partie de l'analyse pourra se trouver très réduite; cependant il faudra se garder de conclusions trop hâtives touchant sa composition, conclusions tirées d'une analyse quantitative qui n'aurait pas été précédée d'une détermination systématique de la nature des éléments; on pourrait éprouver de fâcheux mécomptes, surtout dans le cas où la quantité d'un des éléments s'obtient *par différence*, c'est-à-dire en retranchant du poids de la matière analysée la

somme de ceux des autres éléments obtenus par *dosage direct*. L'étude des équilibres dans les liqueurs, en montrant que dans des conditions presque identiques des réactions sont susceptibles de changer de sens ou de donner naissance à des produits absolument différents, a plus que jamais conduit à se mettre en garde contre les conclusions prématurées qu'on pourrait tirer d'un dosage qui n'aurait pas été précédé de la détermination qualitative des éléments, et l'on pourrait citer nombre de produits : oxysulfures, oxychlorures, chlorhydrates de chlorure, sous-nitrates, etc., auxquels on a attribué tout d'abord une composition qui n'est pas la leur (sulfures, chlorures, etc.), jusqu'à ce qu'une analyse complète ait conduit à corriger l'erreur en complétant la détermination des éléments dosés primitivement par différence.

L'analyse quantitative ne remonte pas à plus d'un siècle. Les premières analyses sont en effet dues à Lavoisier « d'immortelle mémoire », qui a déterminé la composition centésimale des milieux dans lesquels s'effectue la majeure partie des réactions, à savoir l'air et l'eau, et qui a créé la chimie, en introduisant la balance dans les laboratoires, et appelant l'attention sur la conservation de la matière, fait dont les alchimistes se préoccupaient peu. Avec l'analyse, les relations de poids, celles de volume, qui en sont la conséquence, devaient bientôt apparaître à la suite des recherches de Proust, Dalton, Gay-Lussac, etc.

Mais si l'analyse a été le point de départ de la chimie moderne, celle-ci a conduit à la perfectionner : en étudiant les substances dont l'analyse avait péniblement fixé la composition, on est arrivé à reconnaître la valeur des divers procédés analytiques et à préciser les conditions d'abord inconnues où ils sont applicables; on a pu enfin établir un certain nombre de points de repère constitués par des corps à composition bien déterminée, évitant de remonter jusqu'à la séparation complète des éléments à doser, en obligeant seulement à faire entrer ces éléments dans des corps dont la composition et les propriétés ont été fixées une fois pour toutes.

MÉTHODES D'ANALYSE EN POIDS. — Elles ont été au début les seules méthodes analytiques : elles consistent à transformer tout ou partie de la substance, de manière à l'amener à l'état de composé bien déterminé, dont le poids indique par un calcul simple celui de l'élément dont on s'occupe. Finalement on a une ou plusieurs pesées à effectuer, de là le nom de *méthodes en poids*. L'instrument essentiel est donc la balance; aussi décrirons-nous avec quelques détails les conditions de son établissement et de son fonctionnement.

Les procédés analytiques présentent la variété des opérations chimiques ordinaires : réduction, oxydation, précipitation, etc. On peut d'ailleurs opérer par voie sèche ou par voie humide.

Voie sèche. — Elle convient surtout pour la catégorie d'analyses qu'on désigne plus habituellement sous le nom d'*essais* et dans lesquels on ne cherche à déterminer qu'un petit nombre des éléments d'une substance.

Dans beaucoup de cas un essai est simplement une opération industrielle effectuée sur une petite quantité de la matière à essayer, le plus souvent par le

procédé même qui servira à extraire la substance utile. Pour faire l'essai des minerais métalliques, par exemple, on en traite un poids connu par un réducteur (qui est tantôt du charbon, tantôt un métal, comme dans les essais de plomb), mélangé avec un fondant approprié (alcali, borax, etc.).

En fondant le mélange dans un creuset on sépare la matière en deux couches : un culot qui sera formé par du métal, et une scorie qui, plus légère, surnage le culot et, après refroidissement, s'en sépare facilement.

Inconvénients de la voie sèche. — La voie sèche est la méthode d'analyse industrielle; elle exige presque constamment l'usage des creusets de terre ou de porcelaine, c'est-à-dire de vases susceptibles d'être altérés par les matières qu'on y traite, ce qui exclut toute précision. Mais dans les cas où l'usage des vases de platine est possible, l'emploi de la voie sèche peut donner des résultats très exacts et meilleurs que ceux que l'on pourrait obtenir par d'autres méthodes : nous citerons comme exemple de ce dernier cas le dosage du bore, que nous indiquerons plus loin (p. 256).

Voie humide. — Dans l'analyse par *voie humide* il faut successivement effectuer :

1° La dissolution de la substance à examiner;

2° La précipitation de certains de ses éléments.

1° Dissolution. — Si la matière à analyser est soluble dans l'eau, l'analyse peut être immédiatement commencée; dans le cas contraire, on pourra essayer de la dissoudre dans des acides ou des alcalis. Si aucun de ces procédés ne réussit, il faut *attaquer* la matière, par exemple, en la fondant avec une substance appropriée, puis ensuite reprendre par l'eau le produit de la fusion.

2° Précipitation. — Les précipités peuvent présenter trois aspects très différents. On les obtient :

1° Amorphes;

2° Cristallisés;

3° Gélatineux.

Un précipité *amorphe* convient très bien pour effectuer un dosage; mais parfois il se dépose à l'état de poudre extrêmement ténue capable de traverser les filtres; il convient alors d'agglomérer le précipité, soit en agitant la liqueur dans laquelle il a pris naissance, comme on fait pour le chlorure d'argent, soit en la faisant bouillir quelques instants, comme avec les dépôts de sulfate de baryte.

Si au lieu d'une substance insoluble comme les précédentes, on a une matière faiblement soluble comme le carbonate de chaux, le précipité qui se forme se trouve en contact avec sa dissolution et les cristaux peuvent s'accroître jusqu'à présenter des dimensions appréciables. Les cristaux de carbonate de chaux sont rhomboédriques si la précipitation a lieu à basse température, prismatiques si elle a lieu en liqueur chaude.

Enfin, avec une substance plus soluble telle que le chloroplatinate de potasse ou le phosphate ammoniaco-magnésien, on peut obtenir une liqueur sursaturée qui reste limpide pendant un temps plus ou moins long et dont on fait cesser la sursaturation en frottant les parois du vase qui la contient avec une baguette de verre; la quantité de ces matières qui reste en dissolution est extrêmement petite, mais ces précipités présentent l'inconvénient d'exiger beaucoup de temps pour que la précipitation soit complète.

Les précipités gélatineux doivent autant que possible être évités, car ils entraînent toujours un peu de liqueur mère, dont il est très difficile de les débarrasser par des lavages, même à l'eau bouillante.

Inconvénients de la voie humide. — Dans la voie humide, le volume parfois considérable de liqueur qu'il faut évaporer, empêche d'employer des vases de platine qui, seuls, sont parfaitement inaltérables aux réactifs, si on excepte le chlore libre et l'eau régale; on est alors obligé de recourir à des vases de verre et presque toujours ceux-ci sont plus ou moins attaqués par les liquides qu'ils renferment, surtout par les liqueurs alcalines.

Voie moyenne. — Éviter les inconvénients de la voie sèche et de la voie humide, tel est le but de la voie moyenne imaginée par H. Deville. Elle utilise les procédés des deux méthodes précédentes, mais en restreignant leur emploi aux cas où celui-ci ne présente pas les inconvénients que nous avons signalés.

Opère-t-on par voie humide, on s'arrange toujours de manière à avoir une très petite quantité de liquides résultant des lavages, ce qui permet l'emploi des vases de platine; on exclut tous les précipités gélatineux et l'on ne conserve parmi les autres que ceux qui sont rigoureusement indispensables, et qu'on choisit parmi les plus insolubles, comme le sulfate de baryte et l'oxalate de chaux.

Si l'on opère par voie sèche, on évite les matières fondues, ce qui, dans certains cas, permet l'usage de la porcelaine; on s'appuie alors sur les résistances différentes que présentent à l'action de la chaleur les divers sels, particulièrement les nitrates et les sulfates, de telle sorte qu'une classification méthodique des sels permet de les séparer par simple calcination. Si, par exemple, on calcine un mélange de nitrate de manganèse et de nitrate de magnésie, le premier sera décomposé dès 200 degrés en donnant du bioxyde, tandis que le nitrate de magnésie ne sera pas altéré, ou tout au moins sa décomposition laissera un produit soluble dans les sels ammoniacaux. Donc en lavant le résidu de la calcination avec un sel ammoniacal, puis jetant ce qui demeure insoluble sur un filtre, on aura le bioxyde de manganèse pur. Ici la séparation est obtenue grâce à une décomposition d'une des substances qui constituent le mélange à analyser, mais on conçoit qu'on puisse utiliser de la même manière des différences de volatilité : si par exemple on fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux sur un mélange de fer et d'alumine, le fer disparaît à l'état de protochlorure, tandis que l'alumine reste inaltérée et peut être pesée facilement.

Enfin un autre caractère de la voie moyenne, est l'emploi constant de

réactifs gazeux ou volatils, dont il est toujours facile de vérifier la pureté, et qui permettent de n'introduire dans la matière analysée aucune substance fixe étrangère, si bien qu'après avoir dosé successivement tous les éléments, on doit finalement parvenir à une liqueur volatile sans résidu. On devra toujours vérifier qu'il en est bien ainsi et constater ainsi que rien n'a échappé de ce que renfermait la matière soumise à l'analyse.

MÉTHODES D'ANALYSE VOLUMÉTRIQUE OU PAR LIQUEURS TITRÉES. — S'il est impossible d'analyser une substance sans balance, au moins est-il possible de réduire beaucoup l'emploi de cet instrument en ne le faisant intervenir qu'à des intervalles assez éloignés.

Dans les analyses en poids, on ajoute un excès du réactif destiné à effectuer une transformation déterminée et c'est la quantité de précipité ainsi formée qu'on évalue au moyen de la balance; mais on peut aussi opérer autrement, et chercher à ajouter la quantité exacte de réactif nécessaire à produire une transformation déterminée; du volume de réactif employé il est alors facile de déduire la quantité de matière transformée, si l'on a opéré avec une liqueur contenant par unité de volume un poids connu de réactif pur. A la condition d'avoir un moyen de reconnaître l'instant précis où on aura ajouté assez de réactif, on conçoit que la méthode puisse être aussi exacte que l'emploi continu de la balance, puisque l'on peut opérer avec des réactifs convenablement étendus, mais on voit en même temps que la balance interviendra, comme on devait s'y attendre, pour la préparation de la liqueur *titrée*.

Avantages de la méthode. — L'avantage de ce mode d'opérer réside surtout dans la rapidité avec laquelle se font les dosages; il est particulièrement avantageux quand on a un grand nombre d'analyses de la même sorte à effectuer, comme c'est le cas pour certaines analyses industrielles. L'emploi de cette méthode qui, depuis Gay-Lussac, à qui nous la devons, s'est beaucoup généralisé, exige un matériel spécial d'ailleurs assez restreint; nous le décrirons en même temps que la méthode, à l'article spécialement consacré à ce genre d'analyse.

MÉTHODES D'ANALYSE ÉLECTROLYTIQUE. — Les agents usités en analyse ne sauraient être différents de ceux employés dans les autres recherches chimiques, mais leur emploi est seulement soumis à certaines conditions en raison du but spécial qu'on poursuit. C'est ainsi qu'à côté des substances chimiques ordinaires ou réactifs, nous devons placer les énergies calorifique, électrique et lumineuse.

L'action de ces énergies est fréquemment utilisée en raison de sa simplicité. Nous avons déjà eu l'occasion d'indiquer le parti qu'on pouvait tirer de la première à propos de la voie moyenne.

Les courants électriques servent depuis un certain nombre d'années pour l'analyse des dissolutions métalliques, et, comme en métallurgie et ailleurs, l'agent électrique semble appelé à produire une révolution complète. Les lois de l'électrolyse sont connues depuis longtemps, mais ce n'est que depuis un

nombre assez restreint d'années qu'on applique celle-ci au dosage systématique des métaux. Il reste dans cette voie beaucoup à faire; mais si on en juge par les progrès réalisés dans un temps très court, il est à penser que les conditions de l'emploi de l'électricité venant à se préciser dans chaque cas particulier, on arrivera à remplacer par l'électrolyse beaucoup de procédés actuellement employés malgré les difficultés qu'ils présentent.

Le principal avantage de cette méthode est la facilité avec laquelle elle s'applique sans nécessiter de surveillance de la part de l'expérimentateur, et la possibilité pour celui-ci de faire simultanément un nombre considérable d'analyses, en sorte que si certains dosages demandent un temps assez long, la possibilité de faire plusieurs opérations à la fois établira une compensation.

MÉTHODES DIVERSES. — Enfin il n'est pas jusqu'à l'énergie lumineuse qui ne puisse être utilisée en analyse. La question est encore bien moins étudiée que la précédente; cependant, les propriétés des spectres d'absorption, les mesures d'intensité lumineuse et les procédés colorimétriques sont utilisés dans quelques cas particuliers que nous indiquerons (p. 536).

CHAPITRE II

DES OPÉRATIONS QUE L'ON DOIT FAIRE SUBIR A UNE SUBSTANCE AVANT DE LA SOUMETTRE A L'ANALYSE

Nous ne parlerons ici que des opérations qu'on a le plus souvent l'occasion d'effectuer. Les autres seront décrites aux articles spéciaux en même temps que les instruments qui servent à les effectuer.

Choix de la substance. — A part le cas extrêmement rare où on ne possède d'une substance que juste la quantité nécessaire à une analyse, on devra, avant de commencer les opérations analytiques, faire choix d'une certaine quantité de la matière qu'on a à sa disposition, ce choix étant fait d'une façon variable, suivant la conclusion qu'on veut tirer de l'analyse.

S'agit-il par exemple d'analyser un minéral, on devra s'attacher à obtenir un petit fragment de ce minéral bien débarrassé de la gangue qui l'accompagne; s'agit-il d'une matière obtenue par des procédés chimiques, on devra employer les procédés habituels de purification : sublimation, cristallisation, etc., de manière à obtenir le produit aussi pur que possible. Au contraire, si l'on doit analyser ou, comme on dit, essayer un minerai ou un produit chimique, il faudra bien se garder de choisir dans la masse de matière un échantillon plus pur ou moins chargé de gangue que les autres; ce qu'il faudra chercher à obtenir, c'est un échantillon moyen, contenant le corps pur et les impuretés, dans des proportions qui soient aussi exactement que possible celles qu'ils présentent dans la masse totale soumise à l'analyse, et l'on conçoit toute l'importance du choix de l'échantillon moyen, si l'on veut tirer de l'analyse des conclusions utiles.

On réserve assez généralement le nom d'*analyse* aux opérations du premier genre, dont le but est d'établir la composition d'une substance bien définie ou d'un minéral. On donne au contraire le nom d'*essai* aux opérations du deuxième genre qui ont pour but d'établir la composition moyenne d'une

substance naturelle ou industrielle, d'évaluer la teneur de ces substances en élément utile plutôt que d'effectuer un dosage de tous les corps souvent en très grand nombre qui les constituent.

Échantillonnage. — La manière de choisir un échantillon varie d'un minerai à l'autre, et souvent même d'une usine à l'autre; nous donnerons ici comme exemple un procédé employé dans beaucoup d'usines pour les minerais de fer, qui peut servir de type pour échantillonner d'autres matières.

On choisit dans les bateaux affectés au transport du minerai et en général au milieu du chargement une tonne de minerai à l'arrière et autant à l'avant, cette opération étant effectuée pour tous les bateaux contenant la livraison. La masse ainsi obtenue est transportée à l'usine, où on la brise en morceaux de la grosseur d'une noix environ, qu'on dispose en un tas conique; puis en détruisant le sommet du cône on le transforme en un cylindre circulaire de base très grande par rapport à sa hauteur; enfin au moyen d'une règle on partage la surface de la base supérieure en quatre secteurs égaux, puis on enlève à la pelle le minerai de deux secteurs opposés. On reprend le minerai contenu dans les deux secteurs restants, on le casse en fragments plus petits sur lesquels on répète la série des opérations précédentes, en passant successivement par le cône et le cylindre, pour finir par deux secteurs opposés, et l'on recommence encore jusqu'à ce que les fragments n'aient plus que la grosseur d'un pois. A ce moment, on place le minerai sur un tamis assez gros, on pulvérise ce qui ne passe pas jusqu'à ce que tout ait traversé le tamis et on répète sur la substance ainsi obtenue les opérations précédentes, puis on recommence avec un tamis plus fin et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on ait obtenu une poudre très fine. Comme on élimine chaque fois la moitié du minerai, on comprend qu'on arrive très vite à n'avoir plus qu'une très petite quantité de matière. En partant de quatre tonnes de minerai, au bout de treize à quatorze opérations il reste 500 grammes environ d'une poudre qui représente parfaitement la moyenne du chargement.

Pour l'échantillonnage des matières solubles on prélève, avec des précautions convenables, un échantillon moyen, dont le poids peut atteindre plusieurs kilogrammes, on le dissout dans un volume connu d'eau et on se sert de quelques centimètres cubes de la dissolution, qui a bien la composition moyenne de la matière à analyser.

Division de la substance. — Toutes les fois qu'une substance est soluble dans l'eau ou dans les acides, l'analyse peut commencer immédiatement. S'il n'en est pas ainsi, il faut *attaquer* la substance, c'est-à-dire la traiter par des réactifs appropriés, soit en présence, soit en l'absence de l'eau, de manière à la rendre soluble. L'attaque sera d'autant plus facile que la matière sera en fragments plus petits ou en poudre plus fine ; aussi quand on a une substance insoluble, la première opération à lui faire subir est une division mécanique. Dans certains cas il suffit de concasser et de broyer la substance, dans d'autres il faut l'amener à l'état de poudre impalpable.

Pour concasser grossièrement les minerais, on se sert de mortiers de fer

tournés intérieurement de manière à présenter une surface bien unie. Si on a affaire à des roches ou à des minerais très durs, on pourra, dans certains cas, en utilisant les plans de clivage, disloquer par des coups convenablement appliqués des blocs qu'un effort beaucoup plus considérable serait impuissant à séparer en fragments. On peut aussi quelquefois user d'un artifice qui réussit quand la roche peut être chauffée sans décomposition à haute température ; il consiste à *étonner* la matière, c'est-à-dire à la chauffer fortement, puis à la plonger brusquement dans l'eau froide. La contraction brusque qui en résulte, se produisant d'une façon très inégale à l'extérieur et à l'intérieur, amène souvent la rupture du morceau. On peut d'ailleurs recommencer l'opération plusieurs fois et arriver très vite à des fragments de petites dimensions.

Pour broyer une substance on emploie des mortiers de différentes formes et de différentes natures, en porcelaine, en verre, en acier ou en agate. La substance à pulvériser ne doit pas entamer le mortier, ce qui exclut ceux de porcelaine et de verre pour l'analyse des matières dures, et oblige d'avoir recours à ceux d'acier ou d'agate. Le mortier d'acier a l'inconvénient d'introduire dans la substance à analyser un peu de fer dont il faut ultérieurement se débarrasser, soit en promenant dans la poudre un barreau aimanté, soit, ce qui vaut mieux, en la faisant digérer quelque temps avec de l'eau additionnée d'un peu d'acide nitrique. Quant au mortier d'agate, les matières dures l'usent assez vite et on ne peut l'employer que si l'on a beaucoup de matière à analyser : car on en perd toujours une petite quantité qui saute pendant l'opération sans qu'il soit possible de l'arrêter complètement.

Mortier d'Abich. — Quand on n'a qu'une petite quantité d'un minéral, on emploie un mortier d'acier, dit mortier d'Abich (fig. 1 et 1 *bis*), de forme cylin-

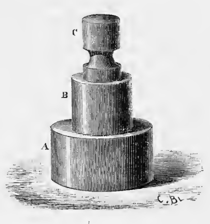


Fig. 1.

drique, dans lequel entre à frottement doux un pilon de même forme. On place au fond du mortier la substance à pulvériser, le pilon par-dessus et le tout sur une enclume, puis avec un marteau on frappe sur la tête du pilon : un petit nombre de coups suffit pour réduire le minéral en poudre fine.

Certaines matières extrêmement dures résistent à l'emploi du mortier d'Abich et nécessitent l'emploi de procédés détournés. C'est ce qui arrive avec l'osmiure d'iridium, matière tellement dure qu'elle pénètre dans l'acier quand on essaie de la pulvériser au mortier d'Abich. Voici alors comment on opère : on mêle l'osmiure avec huit à dix fois son poids de zinc pur dans un creuset de charbon de cornue, placé lui-même dans un creuset de terre; on chauffe d'abord au rouge pendant 1 heure, puis on élève graduellement la température de manière à volatiliser complètement le zinc. L'osmiure qui s'était d'abord allié à ce métal reste seul dans le creuset, mais cette fois sous la forme d'une masse poreuse, très friable, qu'on sépare facilement avec un tamis des paillettes qui ont résisté à l'attaque.

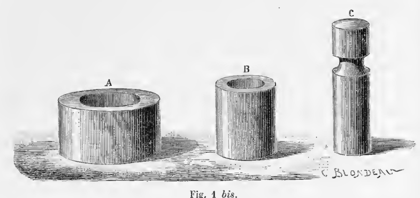


Fig. 1 *bis*.

Quand par un moyen quelconque une substance a été réduite en poudre, il y a encore intérêt à séparer les petits morceaux de dimensions appréciables qui ont pu échapper à la pulvérisation; la présence d'un seul de ces fragments suffirait en effet à rendre une attaque très longue et ferait perdre tout le bénéfice qu'on est en droit d'attendre d'une pulvérisation bien faite. On sépare la poudre bonne pour l'attaque des grains qui ont besoin d'être traités à nouveau au mortier, soit par l'emploi du tamis soit par lévigation.

Tamis. — L'emploi du tamis est le plus répandu. Ceux dont on fait usage sont en soie, et on peut les fabriquer soi-même en appliquant un morceau d'étoffe à l'ouverture d'un cristallisoir; pour en faire usage, on place la poudre sur cette étoffe et on recouvre le tout d'un morceau de cuir de manière à constituer un couvercle bien tendu. En frappant alors sur le cuir, la poudre passe et tombe dans le cristallisoir, pendant qu'il reste sur le tamis des grains plus gros qui doivent être soumis de nouveau à l'action du pilon.

Lévigation. — Pour soumettre à la lévigation une matière broyée, on la délaie dans un peu d'eau; on verse la bouillie ainsi obtenue dans un vase à fond plat contenant beaucoup d'eau, on agite et on laisse reposer quelques instants; on décante alors le liquide trouble dans un second vase, on reprend dans le mortier ce qui est resté dans le premier; pendant qu'on continue la pulvérisation,

le liquide trouble dépose la substance qu'il tenait en suspension, et qui est alors en poudre extrêmement fine; on recommence avec le résultat de la nouvelle pulvérisation en employant l'eau qui surnage le dépôt du deuxième vase, et ainsi de suite, jusqu'à ce que le résidu abandonné dans le premier soit négligeable. Cette méthode ne doit être employée qu'avec circonspection, en raison de l'action que l'eau peut avoir sur certaines substances pulvérulentes : c'est ainsi que tandis qu'elle n'attaque pas d'une manière appréciable le verre ordinaire, elle peut en dissoudre 2 à 3 p. 100 quand celui-ci est finement pulvérisé. Le feldspath, le porphyre, etc., se comportent, quoique à un moindre degré, de la même manière.

Quel que soit le procédé employé, il convient de pousser la pulvérisation de l'échantillon choisi jusqu'au bout : certaines roches sont en effet constituées par des minéraux de densités très différentes, en sorte que si on arrêtait l'opération avant qu'elle soit terminée, la poudre obtenue serait beaucoup moins riche en les éléments les plus durs.

Dessiccation. — Les corps, qu'ils soient anhydres ou hydratés, peuvent, suivant les conditions de température et d'humidité du milieu ambiant, retenir une certaine quantité d'eau. C'est ainsi que les poudres condensent de l'humidité, que les dépôts cristallisés ou amorphes formés dans une liqueur aqueuse retiennent toujours une certaine quantité d'eau interposée qui est surtout considérable quand les cristaux ont une dimension notable : aussi des cristaux un peu volumineux devront-ils en général être écartés quand il s'agit de fixer la composition d'une substance.

Si la matière anhydre dont on doit effectuer l'analyse est, comme cela se présente pour la majeure partie des minerais ou des minéraux, inaltérable par la chaleur, on se débarrasse facilement de l'humidité en portant là substance au rouge et plaçant ensuite le creuset ou la capsule qui la contient dans un dessiccateur, c'est-à-dire dans un vase fermé contenant de l'air maintenu sec par l'emploi d'acide sulfurique ou d'un autre absorbant de la vapeur d'eau. La substance, débarrassée d'humidité, peut ainsi être refroidie sans en condenser de nouvelle, jusqu'au moment où on la pèse; si l'on craint que dans le trajet du dessiccateur à la balance (trajet très court puisque beaucoup de ces dessiccateurs sont portatifs) elle reprenne de l'humidité, il sera bon de la placer dans un petit creuset fermé, ou mieux dans une nacelle placée elle-même dans un tube susceptible d'être fermé avec un bouchon à l'émeri.

Si la substance anhydre s'altère par la chaleur, soit qu'elle se décompose, soit qu'elle s'oxyde, on ne peut songer à opérer comme il vient d'être dit. L'expérience seule peut apprendre jusqu'à quelle température elle peut être chauffée sans s'altérer, et que par suite il ne faudra jamais dépasser; il est clair qu'il faut, si on veut être assuré d'une dessiccation complète, atteindre au moins 100 degrés. Quand la substance est oxydable, on peut lever la difficulté en opérant dans un gaz inerte. Enfin, dans le cas où elle ne saurait être chauffée sans se décomposer, le seul procédé à employer sera de l'abandonner dans un dessicateur pendant longtemps, si tant est que la substance ne se décompose pas spontanément, comme cela a lieu quelquefois, auquel cas la dessiccation ne saurait être qu'approximative.

On voit, d'après ce qui précède, que même pour une substance anhydre la dessiccation complète peut être difficile ou même impossible à obtenir; avec les substances hydratées on rencontre une difficulté de plus : il est en effet impossible en général de les porter au rouge sans leur faire perdre, en même temps que l'eau mécaniquement interposée, une partie de leur eau de constitution, et dans bien des cas une partie de celle-ci disparaît même au-dessous de 100 degrés. Enfin, non seulement la chaleur peut faire perdre aux corps hydratés une partie de leur eau de constitution, mais celle-ci peut encore, en se dégageant, produire une décomposition de la substance soumise à la dessiccation, comme cela se produit par exemple avec certains chlorures.

En résumé, on ne peut indiquer de procédé général de dessiccation; il conviendra d'opérer avec beaucoup de prudence, d'observer la substance à analyser de façon à voir si elle est déliquescente ou efflorescente dans une atmosphère déterminée, d'effectuer au besoin plusieurs analyses successives en chauffant chaque fois plus fort; bref, il faut faire l'étude de la substance en même temps que son analyse : questions qui ne sauraient guère être séparées. Nous indiquerons seulement ici quelques modèles de dessiccateurs.

Appareils dessicateurs. — La figure 2 représente un dessiccateur fixe; il se compose, comme on le voit, d'une cloche rodée sur un plan de glace. La substance desséchante (acide sulfurique, chlorure de calcium, etc.) est placée dans un cristallisoir à surface aussi grande que possible; la matière à dessécher, contenue

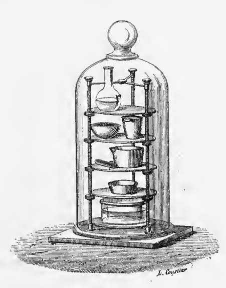


Fig. 2.

dans un creuset, une capsule, ou déposée sur un verre de montre, est placée au-dessus et maintenue en place à l'aide d'un triangle ou d'une plaque métallique percée de trous de différents diamètres. On fait aussi usage de dessiccateurs dans

lesquels on peut faire le vide pour hâter la dessiccation; on place alors dans la cloche un petit manomètre tronqué de façon à s'assurer qu'il n'y a aucune rentrée d'air.

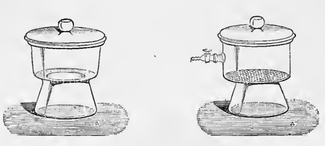


Fig. 3 et 3 *bis*.

Les figures 3 et 3 *bis* représentent deux dessiccateurs portatifs qui n'ont besoin d'aucune description.

Étuves. — Si la substance peut supporter l'action de la chaleur dans certaines limites, on hâte beaucoup la dessiccation par l'emploi d'étuves à température fixe.

Étuve de Gay-Lussac. — La plus simple de toutes est l'étuve à eau bouillante de Gay-Lussac que représente la figure 4; elle suffit dans beaucoup de

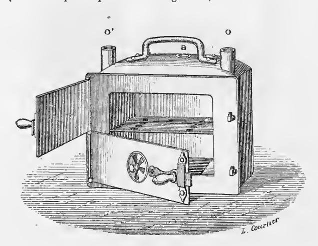


Fig. 4.

cas et ne nécessite aucun réglage. Elle se compose d'une double boîte en cuivre rouge dans laquelle on verse de l'eau qu'on fera bouillir en la plaçant sur un fourneau quelconque. La boîte intérieure, divisée en deux parties, et fermée sur le devant par deux portes, se trouve ainsi presque complètement entourée de

vapeur d'eau à 100 degrés. On peut d'ailleurs plonger un thermomètre par l'ouverture *o* pour s'assurer que cette température est sensiblement atteinte.

Étuve Wiesnegg. — Les modèles d'étuves à température variable sont assez nombreux. Nous n'indiquerons ici que l'étuve Wiesnegg à régulateur que représente la figure 5; elle est constituée par une caisse à doubles parois, entre lesquelles circule de l'air chaud obtenu au moyen d'une rampe à gaz placée à la partie inférieure, et qu'on peut élever ou abaisser à volonté au moyen d'une vis de pression qui la maintient fixée dans une position plus ou moins élevée

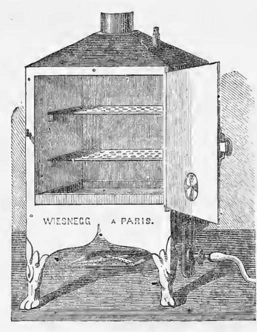


Fig. 5.

sur une rainure verticale qu'on aperçoit à droite de la figure. La porte de l'étuve étant vitrée, on peut suivre la manière dont la dessiccation s'effectue, ce qui, dans certains cas, peut être précieux.

Pour obtenir avec cette étuve une température fixe, on fait usage d'un *régulateur*. Un des instruments les plus simples qu'on puisse employer à cet effet est celui que représente la figure 5 *bis*. C'est un gros thermomètre à mercure contenant une quantité notable de liquide, et dont la partie capillaire se prolonge par une portion plus large du diamètre d'un tube à gaz ordinaire, et portant deux tubulures latérales, l'une plus petite à la partie inférieure, l'autre B d'un diamètre égal à celui de la partie principale. A la tubulure inférieure est fixé avec de la cire un écrou portant une vis V qu'on peut enfoncer à volonté dans la tubulure; enfin le tube se termine par un rodage dans lequel pénètre l'une des branches d'un T en verre dont l'extrémité inférieure de 2 à 3 millimètres de dia-

mètre et taillée en biseau vient s'ouvrir un peu au-dessus de la vis. Pour faire usage de ce régulateur, on l'introduit dans l'étuve par un orifice ménagé à cet effet dans la paroi supérieure, et dans lequel on le maintient par un bouchon, de telle sorte que la vis V et les tubulures A et B soient extérieures. Si on met A en relation avec une prise de gaz, B avec la rampe de l'étuve, et qu'on allume celle-ci, sa température s'élève; mais par le fait de la dilatation la colonne mercurielle monte, et l'on conçoit qu'il arrivera un moment où elle viendra gêner le passage du gaz; dès lors le feu de la rampe diminuera et la température cessera de s'élever dans l'étuve; mais alors le mercure se contractant, l'ouverture sera de nouveau rendue libre, et la quantité de gaz débitée étant plus considérable la température s'élèvera; on conçoit qu'au bout d'un nombre très petit d'oscillations très peu étendues un régime fixe pourra s'établir. Néanmoins comme, surtout au début, le mercure pourrait, en se dilatant brus-



Fig. 5 *bis*.

quement, fermer complètement l'accès du gaz et amener l'extinction de la rampe, on ménage en *o* sur la branche intérieure du T un trou très petit qui assure, indépendamment de l'ouverture inférieure, un débit suffisant pour maintenir les becs au bleu et éviter l'inconvénient d'une extinction fréquente au début de la chauffe.

Pour obtenir une température fixe quelconque, on allume la rampe et on évalue la température de l'étuve avec un thermomètre plongé dans un orifice symétrique de celui par lequel est introduit le régulateur; en agissant sur la vis V dans un sens convenable, on amène alors le mercure du régulateur à la base du tube à gaz, le feu de la rampe baisse, la température aussi, en sorte qu'il faut quelquefois, en manœuvrant la vis à nouveau, diminuer légèrement la hauteur du mercure dans le régulateur, mais on arrive vite à la placer dans une position telle qu'elle correspond exactement à la température voulue. Comme l'extrémité de la vis a été choisie d'un diamètre assez gros, on peut se servir

du régulateur entre toutes les températures où peut s'employer le thermomètre à mercure.

Il existe beaucoup d'autres régulateurs, mais leur prix élevé en limite l'emploi.

PESÉE DE LA SUBSTANCE

Maintenant que nous savons à quel état il faut prendre la substance à analyser, et quelle préparation il convient de lui faire subir pour l'amener à un état bien défini, nous devons examiner l'instrument essentiel dont on fait usage, à savoir la balance, et pour le faire, nous passerons successivement en revue les différentes parties qui la composent, la manière dont on la règle et dont on en fait usage.

DE LA BALANCE

Description. — *Fléau.* — La balance de laboratoire, la seule dont nous ayons à nous occuper, dont la figure 6 représente un des modèles les plus simples, se compose essentiellement d'un fléau, généralement en bronze, auquel

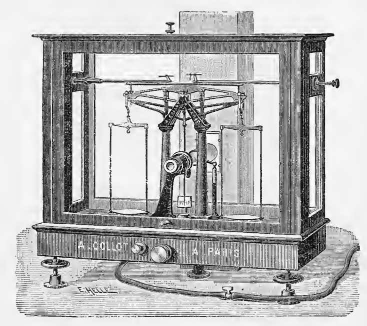


Fig. 6.

on donne la forme d'un losange très allongé évidé intérieurement. Ce fléau porte à sa partie moyenne un couteau destiné à servir d'axe d'oscillation, et à ses extrémités deux autres couteaux disposés en sens inverse du premier, et destinés à

supporter les plateaux. Ces trois couteaux, qui sont tantôt en acier, tantôt en une autre matière dure, agate, quartz, sont implantés perpendiculairement au fléau et le traversent de part en part. Leurs arêtes sont dégagées sur toute leur longueur, résultat qui s'obtient pour le couteau médian en perçant le fléau à cet endroit par une entaille assez grande pour qu'on puisse y placer horizontalement en regard de l'arête, le plan d'agate sur lequel s'appuiera le fléau; ce plan est solidement fixé à une double colonne verticale servant de support, et fixée au centre d'une cage dans laquelle tout l'appareil est renfermé. Les couteaux extrêmes sont destinés à supporter des étriers renversés placés en regard; chaque étrier porte une petite pièce d'agate en forme de gouttière, destinée à s'appliquer sur l'arête du couteau. Enfin ce premier étrier en supporte un second qui porte le plateau et dont le plan est perpendiculaire au premier de manière à constituer avec lui une sorte de suspension à la Cardan; grâce à cette disposition, la verticale du centre de gravité du système constitué par le plateau et les étriers ira toujours passer par l'axe du couteau, condition indispensable à réaliser avec précision.

Les couteaux sont la partie de la balance la plus délicate et la plus facile à fausser; il faut donc prendre toutes les précautions destinées à assurer l'intégrité de leur arête; aussi s'arrange-t-on de manière à rendre leur usure la moindre possible, et comme elle provient surtout de la pression produite par le fléau sur le plan d'agate, et par les étriers sur les couteaux extrêmes, les choses sont disposées de telle sorte que le contact des couteaux sur les pièces en agate placées en regard ait lieu pendant le temps minimum, c'est-à-dire seulement quand on fait une pesée. A cet effet, la colonne ou la double colonne qui surmonte l'instrument, est creuse et porte à son intérieur une tige verticale qu'on peut faire monter ou descendre au moyen d'une transformation de mouvement facile à imaginer, commandée par une roue ou par un bouton extérieur; cette tige porte vers le haut de la colonne une fourchette qui permet de soulever à la fois le fléau à un ou deux millimètres au-dessus du plan d'agate et les étriers au-dessus des couteaux correspondants. L'usage de cette fourchette présente en outre l'avantage d'empêcher les chocs qui se produiraient sur les couteaux quand on ajoute un poids dans l'un des plateaux.

Pour faire une pesée, on descend lentement, en manœuvrant le bouton extérieur, les plateaux sur les couteaux extrêmes, puis le fléau tout entier sur le plan d'agate.

Mais il est indispensable que les plateaux soient déposés d'abord par les fourchettes sur le fléau immobile et que celui-ci soit alors seulement rendu libre; cette condition, qu'on remplit dans les balances de haute précision par l'emploi de deux systèmes de fourchettes indépendantes, est satisfaite dans la balance de laboratoire au moyen d'une seule fourchette : il suffit évidemment pour cela que la distance qui sépare à l'état de repos les couteaux extrêmes des gouttières des étriers, soit plus petite que celle qui sépare le couteau médian de son plan d'appui.

Plateaux. — Ceux-ci sont souvent doubles, ce qui est commode quand on veut peser une capsule ou un verre de montre un peu grand.

Cage. — La cage doit être complètement vitrée, et le panneau supérieur mobile de manière à pouvoir facilement placer ou enlever le fléau afin de permettre la vérification et la réparation des couteaux; ces deux opérations se font facilement : 1° en enlevant les plateaux et leurs étriers; 2° en faisant glisser le plan d'agate central d'arrière en avant, le long d'une pièce de bronze qui le maintient et qui ne lui permet que ce mouvement (fig. 6 *bis*). Il est alors possible d'enlever le fléau.

Fig. 6 *bis*.

Dans le modèle de la figure 6, le panneau antérieur de la cage peut se relever complètement en glissant dans des rainures verticales placées de chaque côté, mais il est préférable de constituer la face antérieure de la cage par deux portes qui occupent chacune un tiers seulement de sa surface et qui sont séparées par un panneau fixe; cette disposition est favorable en ce qu'elle permet de n'ouvrir que la porte située en regard du plateau où on dépose les poids; enfin l'observateur étant placé devant la partie fixe pour observer les oscillations, sa respiration ne trouble en rien l'atmosphère intérieure.

Nous en aurons fini avec ce qu'il y a d'essentiel dans une balance de laboratoire, si nous mentionnons :

1° L'aiguille que porte le fléau perpendiculairement à sa longueur et qui est dirigée vers le bas. Cette aiguille, fixée au-dessous du couteau, se meut sur un arc divisé que porte le bas de la colonne de l'instrument et permet d'apprécier les plus légères inclinaisons du fléau.

2° Au-dessus du couteau et dans le prolongement de l'aiguille se trouve une petite vis sur laquelle glissent deux boutons ayant pour but de permettre de déplacer verticalement le centre de gravité du fléau, celui qui est le plus bas est gros et lourd, le supérieur est petit et léger; quand on élève ou qu'on abaisse ces boutons, le centre de gravité s'élève ou s'abaisse, beaucoup si c'est le bouton lourd qui marche, lentement si l'on déplace le contre-poids le plus léger. Enfin, une tige filetée, disposée parallèlement à la longueur du fléau, porte un petit écrou dont les déplacements permettent de faire varier latéralement la position du centre de gravité.



Fig. 7.

3° Une tige en acier parallèle à l'axe du fléau et placée au-dessus est divisée en parties égales par des traits sur lesquels, au moyen d'une tige qui traverse la paroi latérale de la cage et qu'on peut manœuvrer de l'extérieur, on pourra déposer un fil de platine fin convenablement contourné, comme le montre la figure (cavalier). Ces traits sont espacés de telle façon que lorsque l'on déplace le cavalier de l'un d'eux au suivant, l'effort exercé augmente ou diminue de 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{10}$ ··· de milligramme, suivant la sensibilité de la balance.

4° Enfin sous chaque plateau on peut, au moyen d'un changement de mouvement spécial commandé par un bouton extérieur à la cage, faire monter ou descendre deux petits balais ou deux petits cylindres en bois garnis de feutre, qui, atteignant les plateaux à leur centre, sont destinés à arrêter leurs oscillations, condition qu'il est indispensable de réaliser, un plateau en mouvement exerçant un effort plus considérable qu'un plateau au repos.

Conditions que doit remplir une balance.

On sait que pour donner de bons résultats une balance doit être juste, condition qui exige une symétrie parfaite de l'appareil, et sensible. La méthode de double pesée élimine la première condition, ou tout au moins permet d'admettre qu'elle est suffisamment bien remplie dans les appareils que livrent les constructeurs. Cependant la sensibilité d'une balance n'est pas tout à fait indépendante de la justesse. Elle se mesure en effet par l'angle plus ou moins grand α dont s'écarte le fléau de sa position d'équilibre quand celle-ci étant obtenue on ajoute un poids additionnel p dans l'un des plateaux.

On sait qu'on a :

$$\operatorname{Tg} \alpha = \frac{p l \sin \beta}{(2 P + p) \cos \beta + \varpi d}.$$

P étant la charge placée à chacun des couteaux extrêmes;
2β l'angle des droites qui joignent les arêtes des trois couteaux;
ϖ le poids du fléau ;
d la distance de son centre de gravité à l'arête du couteau ;
l la distance, supposée la même, qui sépare deux couteaux successifs.

De cette formule résultent immédiatement les conditions d'établissement du fléau d'une balance à laquelle on demande d'être sensible et d'avoir une sensibilité constante, c'est-à-dire indépendante de la charge.

Ces conditions sont :

1° $\beta = 90°$, c'est-à-dire que les arêtes des trois couteaux soient et restent toujours dans un même plan;
2° ϖ aussi petit que possible;
3° l aussi grand que possible;
4° d aussi petit que possible.

Enfin, rappelons qu'en établissant cette formule nous avons supposé que les deux bras de leviers étaient égaux.

Les trois premières conditions sont incompatibles, puisqu'elles reviennent à imposer au fléau d'être à la fois long, léger et indéformable.

D'une manière générale, une balance étant donnée, il est préférable qu'elle soit moins sensible, mais qu'on puisse compter en toutes circonstances sur ses

indications et savoir avec quelle approximation les résultats qu'elle fournit sont exacts, plutôt que d'avoir un instrument très sensible dans certaines conditions, moins sensible dans d'autres, surtout quand cette sensibilité dépend de termes qui, comme la flexion de pièces métalliques, sont susceptibles de varier avec le temps sans qu'il soit facile d'apprécier à un moment donné comment cette flexion a modifié les pièces de l'appareil.

Il résulte de là que la première condition à s'imposer, dussent les autres n'être qu'incomplètement satisfaites, est de rendre et de maintenir $\beta = 90°$ autant que cela est possible. Sans cette condition, on aurait en effet une balance qui pourrait être extrêmement sensible, mais seulement quand les plateaux seraient vides.

Pour concilier dans la mesure de ce qui se peut la légèreté du fléau avec sa grande longueur et son indéformabilité, on lui donne la forme évidée que nous avons dite. Si, comme c'est le cas pour les balances de laboratoire, la charge des plateaux est toujours faible, on pourra trouver un *modus vivendi* entre ces trois conditions, qui, au point de vue mathématique, sont incompatibles.

En réalité la flexion, bien que très faible, n'est pas nulle, et par suite la sensibilité varie un peu avec la charge.

On mesure la flexion en fixant sur le fléau trois petits micromètres : deux dans le voisinage des couteaux extrêmes, et un vers le centre du fléau ; chacun d'eux correspond à un microscope fixe muni d'un réticule, de sorte qu'en observant l'appareil les plateaux étant d'abord vides, puis chargés, on peut saisir les plus faibles mouvements. M. Curie a ainsi constaté que pour une balance pesant 500 grammes la flexion totale est seulement de 11 microns, et qu'elle est proportionnelle à la charge. La sensibilité varierait donc proportionnellement au carré de la charge. Pour rendre cette variation aussi faible que possible, on ne place pas les arêtes des couteaux au moment de leur réglage sur un même plan, mais on dispose les couteaux extrêmes un peu au-dessus du couteau médian d'une quantité que le calcul montre devoir être 0,83 de la flexion maxima.

Dans ces conditions, la sensibilité commence par augmenter quand on charge les plateaux, elle passe par un maximum, reprend sa valeur première pour une charge égale à 0,83 de la charge maxima, puis ensuite devient plus faible, mais jamais la sensibilité ne varie de plus de $\frac{1}{6}$ de ce qu'elle aurait éprouvé par le fait de la flexion, si primitivement on avait placé les trois couteaux dans un même plan.

Quant à la légèreté du fléau, ne fût-elle pas au nombre des conditions géométriques, qu'il y aurait lieu de la réaliser, un fléau lourd ne devant pas tarder à détériorer l'arête du couteau.

En somme, c'est la longueur qui se trouve sacrifiée dans nos balances; la plupart de ces instruments, quoique très bons, n'ont que des fléaux courts, ce qui constitue d'ailleurs un avantage au point de vue de la rapidité des mesures, les oscillations devant être d'autant plus lentes que le fléau sera plus long.

Quant à la quatrième condition, on pourra évidemment la remplir d'une façon aussi approchée qu'on le désirera; la formule montre immédiatement l'inconvénient d'une balance où $d = 0$.

Enfin, il est clair qu'on devra rendre les *frottements minima*, condition satisfaite par l'emploi de couteaux à angle vif s'appuyant sur des surfaces dures. En général, des couteaux de 45 à 60 degrés résistent bien sans se détériorer trop vite, comme feraient des couteaux à angle trop aigu.

Installation de la balance. — Vérification.

La balance doit être placée à l'abri des vapeurs qui, dans les laboratoires, ternissent si rapidement les objets métalliques; on devra donc l'installer dans une salle spéciale, et la mettre à l'abri des trépidations, en la disposant sur une tablette épaisse de chêne solidement fixée à une muraille. Elle doit porter sur cette tablette au moyen de vis calantes qui s'appuient sur des petites plaques de fonte ou de cuivre munies de cavités coniques. Ces vis, au nombre de quatre ou mieux de trois seulement, doivent être fixées non pas sur le bois de la cage, mais sur le bâtis de fonte qui porte la colonne ou les colonnes de la balance. Il arrive en effet fréquemment que sous l'influence de la chaleur les montants de bois de cage se disjoignent, et si les vis calantes étaient fixées sur eux, la balance se trouverait déréglée.

Enfin, la balance doit être convenablement éclairée, et un éclairage latéra est celui qui convient le mieux.

Réglage. — Pour régler une balance on commence, en agissant sur les vis calantes, par amener le plan d'agate à être horizontal, ce à quoi on arrive facilement grâce à un niveau sphérique fixé sur le bâtis qui supporte l'appareil, et qui a été réglé une fois pour toutes par rapport à ce bâtis, de telle manière que la bulle soit au centre du niveau quand l'horizontalité est obtenue.

Cette première opération effectuée, il faut s'assurer que l'arête du couteau est parallèle au plan d'agate, et que le fléau repose bien sur les quatre vis des fourchettes destinées à le soulever. Pour cela on manœuvre la fourchette de manière à déposer le fléau sur le plan d'agate; si le parallélisme est réalisé, le contact se fait suivant toute la génératrice; dans le cas contraire le point du couteau situé le plus en avant ou le plus en arrière venant à toucher le premier, le fléau éprouve un mouvement de bascule très sensible et facile à apercevoir si l'on observe l'extrémité de l'aiguille; en tournant les vis convenables on arrive très rapidement à faire cesser cet inconvénient, et dès lors, la position du fléau étant ainsi réglée, il viendra toujours se placer dans la même position quand, à l'aide de la fourchette, on l'amènera en contact avec le plan d'agate.

On peut alors procéder au réglage du zéro de la division sur laquelle devra se mouvoir l'aiguille. A cet effet on place dans la cage un fil à plomb devant le couteau, et en disposant convenablement l'œil, on amènera le fil à se projeter sur l'arête du couteau; s'il ne passe pas en même temps par le milieu de la graduation, on déplacera celle-ci dans le sens convenable.

Pour vérifier si les trois couteaux ont leurs arêtes dans un même plan on

fait usage du cathétomètre en examinant si, quand le fléau est soulevé par les fourchettes, les trois arêtes sont dans un même plan horizontal. Lorsque cette condition n'est pas satisfaite, on élève ou on abaisse les deux vis situées d'un même côté du couteau médian de quantités égales pour ne pas détruire le parallélisme de ce couteau avec le plan d'agate, parallélisme qu'il faudra dans tous les cas vérifier de nouveau. Enfin l'aiguille de la balance doit coïncider avec le milieu de la division, et s'il n'en est pas ainsi on la déforme légèrement jusqu'à ce que ce résultat soit obtenu.

Les réglages précédents dont quelques-uns ont trait à la justesse et à la sensibilité, sont relatifs au fléau débarrassé de ses plateaux et à l'état de repos; ceux que nous allons indiquer maintenant se rapportent au fléau libre et chargé. D'abord, le centre de gravité du fléau seul doit se trouver sur la verticale du couteau; s'il est à droite ou à gauche, on le ramènera facilement dans la position voulue en agissant sur les petits curseurs horizontaux que nous avons mentionnés. Le centre de gravité une fois amené dans la verticale de l'arête du couteau, il faut régler sa distance à l'arête de manière à avoir une sensibilité déterminée, nous savons en effet que la sensibilité dépend de cette distance, et aussi que cette dernière ne peut pas être diminuée au delà d'une certaine limite. Pour apprécier la sensibilité, on place le cavalier de 1 milligramme à l'extrémité de sa tige et on observe quelle position d'équilibre prend le fléau avec cette surcharge; si la sensibilité est trop grande on augmente la distance du centre de gravité à l'axe de suspension, si elle est trop petite on la diminue en manœuvrant dans le sens convenable les deux disques mobiles qui se meuvent sur la tige filetée surmontant le fléau, de plus on a soin dans cette opération de tourner chaque fois les deux disques d'un tour entier pour éviter de déplacer latéralement le centre de gravité, ce qui sans cette précaution ne manquerait pas d'arriver à cause du centrage toujours défectueux de ces disques. On vérifie d'ailleurs de nouveau le réglage latéral au moyen des disques horizontaux, et s'il est bien effectué, le fléau se déplace à peine quand on le met en liberté, l'aiguille restant au milieu de la division ou tout au moins s'en écartant extrêmement peu.

Enfin pour en finir avec le réglage, on met en place les plateaux, et comme en général le fléau étant ainsi chargé et abandonné à lui-même, l'aiguille ne passe plus par le milieu de la graduation, on l'y ramène en ajoutant du côté convenable un fil fin de platine. Cette fois le réglage est complet et une balance sur laquelle ces diverses opérations ont été effectuées est prête à servir.

Des poids.

Le constructeur livre avec la balance une boîte de poids appropriés à la sensibilité de l'appareil, et par conséquent construits avec des soins plus ou moins considérables, suivant que celle-ci est plus ou moins grande. Les poids supérieurs au gramme sont le plus souvent en laiton; il est commode de les prendre platinés, auquel cas ils s'altèrent moins vite. Ils ont en général la forme de

cylindres à large base surmontés d'un bouton et sont renfermés dans une boîte où chacun d'eux a sa place. Les poids divisionnaires du gramme sont en platine et affectent la forme de lames à huit pans présentant un coin relevé à angle droit par lequel il est facile de les saisir. Ils sont placés dans une boîte, souvent la même que la précédente, qui alors est divisée en deux parties, ou encore, disposés sur une plaque de porcelaine rectangulaire dans laquelle sont ménagées de petites cases destinées chacune à recevoir un poids. Dans tous les cas une lame de verre recouvre les divisions du gramme, et permet de les mettre à l'abri de la poussière.

Manière de faire des poids. — Il est d'ailleurs facile de fabriquer soi-même et très exactement les poids divisionnaires du gramme. A cet effet on prend un fil fin de platine qu'on rend parfaitement régulier en le passant plusieurs fois dans le même trou de filière, et on choisit son diamètre de telle sorte que 1 gramme de ce fil ait environ 1 mètre. On en pèse exactement 1 gramme dont on mesure la longueur avec toute la précision possible, puis on coupe successivement $\frac{5}{10}$, $\frac{2}{10}$, $\frac{1}{10}$ de cette longueur, ce qui donne des poids de 500, 200, 100 milligrammes. On en prend ensuite $\frac{1}{10}$ que l'on passe de nouveau à la filière de manière à lui faire occuper de nouveau 1 mètre, et on opère sur le fil ainsi aminci, comme on avait opéré sur le premier; on fabrique ainsi des poids de 50, 20, 10 milligrammes. Enfin on peut recommencer encore l'opération sur $\frac{1}{10}$ du fil ainsi préparé et obtenir les poids de 5, 2, et 1 milligramme. Il est commode pour éviter les erreurs de donner à chacune des trois séries ainsi obtenues une forme qui rappelle leur valeur, puisqu'on n'a pas ici la ressource de l'inscrire sur chacune d'eux comme on le fait pour les poids ayant la forme de lames.

Manière de faire une pesée.

Pour faire une pesée on s'assied en face de la balance et, par une des portes de la cage, celle de gauche le plus souvent, on dépose une tare suffisante dans le plateau; on referme cette porte, et par l'autre on introduit l'objet à peser dans le plateau correspondant, puis on s'assure que la tare est trop forte, en manœuvrant lentement la fourchette de façon à déposer le fléau sur son plan d'agate; on le relève alors et on ajoute à côté du corps à peser un poids qu'on pense être suffisant ou trop fort pour renverser le sens de l'inclinaison du fléau; si l'on obtient ce résultat, on remplace ce poids par celui qui est immédiatement inférieur, auquel on ajoute des poids plus faibles, tant que le sens de l'inclinaison se maintient du côté de la tare; dès que le dernier poids ajouté fait pencher le fléau en sens inverse on le retire pour le remplacer par des poids plus petits et on continue ainsi jusqu'à ce qu'on arrive à hésiter entre un certain nombre de milligrammes et le nombre supérieur d'une unité. A ce moment on immobilise les plateaux au moyen de l'arrêt placé en dessous, on ferme complètement

la cage, on met de nouveau les plateaux en liberté et on descend lentement le fléau ; le sens dans lequel il s'incline indique immédiatement le nombre de milligrammes qu'il convient d'adopter.

On ne doit saisir les poids qu'à l'aide de petites pinces, dites *brucelles*, de manière à éviter de les mouiller et de les oxyder, ce qui en changerait rapidement la valeur. L'objet à peser doit être à peu près à la température de la balance, car sans cela il se produirait dans la cage des courants d'air qui modifieraient complètement le mouvement du fléau. Enfin, il ne faut pas oublier que certains corps, mauvais conducteurs, s'électrisent suffisamment par le frottement d'un linge avec lequel on les essuie pour gêner la pesée, et qu'avec ces corps il convient d'attendre un temps suffisant pour que l'électricité produite se soit dissipée.

Les poids de 5, 2 et surtout 1 milligramme sont d'assez petite dimension, difficiles à saisir, faciles à égarer; aussi les remplace-t-on en général aujourd'hui par la manœuvre d'un *cavalier*. Nous avons dit (p. 18) que la tige d'acier fixée parallèlement au fléau portait des divisions équidistantes; elles sont tellement distribuées que le cavalier placé sur la plus éloignée du couteau corresponde à 10 milligrammes, posé sur les suivantes il indique 9, 8, 7..... 1 dans le cas où la balance n'est sensible qu'au milligramme.

L'avantage qui résulte de l'emploi du cavalier est surtout manifeste quand on veut effectuer des pesées avec une balance qui donne le $\frac{1}{10}$ ou le $\frac{1}{20}$ de milligramme. Des divisions équidistantes sont tracées entre les précédentes; elles sont encore à une distance suffisante pour être très facilement aperçues, alors que les poids correspondants seraient bien difficiles à manier. En outre, les indications sont instantanées, puisqu'on opère la cage fermée, c'est-à-dire à l'abri des courants d'air que produisent toujours l'ouverture et la fermeture des portes et qui sont d'autant plus gênants qu'il s'agit de poids plus petits, ce qui détermine alors des pertes de temps notables.

Toutes les précautions que nous avons indiquées sont nécessaires pour obtenir rapidement l'équilibre, mais la principale de toutes est certainement de ne jamais modifier le contenu des plateaux avant que le fléau ait été, au moyen de la fourchette, séparé des plans d'agate qui sont en regard de ses trois couteaux. L'oubli de cette prescription suffit pour mettre rapidement la balance hors de service.

Une fois l'équilibre obtenu on note le poids trouvé, en enlève le corps que l'on remplace par des poids marqués et la série des opérations précédentes recommence jusqu'à atteindre un nouvel équilibre. Le nouveau nombre est inscrit en regard du premier, et leur différence représente le poids de la substance qu'on avait à peser.

A part le cas assez rare où l'on pourra peser la substance en la posant directement sur le plateau de la balance, on devra la placer dans un vase approprié : capsule, creuset ouvert ou fermé, etc. Si on a affaire à une substance très oxydable ou très hygrométrique, on l'enfermera dans une petite ampoule, mais à part ce cas exceptionnel on emploiera le verre le moins souvent possible à cause de son hygrométricité.

Manière d'augmenter la sensibilité d'une balance.

Nous avons indiqué plus haut quelles difficultés on éprouve à rendre une balance très sensible, et comment on arrive à les surmonter au moins en partie. D'autre part une grande sensibilité est parfois assez incommode : car plus les bras du fléau seront longs et plus la distance du centre de gravité à l'arête du du couteau sera faible, plus les oscillations seront lentes. Aussi a-t-on toujours préféré employer des balances moins sensibles, mais en s'attachant à observer les déplacements de l'aiguille avec plus de précision qu'on ne peut le faire à l'œil nu. Dans les balances de laboratoire, on se contente souvent de placer une loupe en regard de la division ; dans les balances plus précises des physiciens, on observe les déplacements de l'aiguille avec une lunette. Le dispositif suivant dû à M. A. Collot est destiné à remplir le même but qu'une lunette dont il n'a pas les inconvénients tout en présentant les mêmes avantages ; en réalité, c'est une lunette appropriée au but spécial qu'on se propose. Son emploi permet de diminuer encore d'une manière plus notable qu'on ne l'avait fait jusqu'alors la sensibilité du fléau, et par suite d'obtenir des oscillations beaucoup plus rapides. En outre, au lieu d'obtenir une image amplifiée et virtuelle de ces oscillations en regardant dans un microscope, ce qui ne laisse pas d'être fatigant, l'image va se projeter sur un écran divisé dont la lecture est facile par transparence. Cette modification peut s'adapter d'ailleurs sur une balance quelconque à condition qu'elle soit à deux colonnes, et la figure 6 en montre la disposition générale ; la figure 8 représente la coupe suivant l'axe de la lunette. L'aiguille

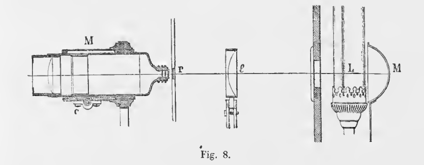


Fig. 8.

porte vers sa partie moyenne un réticule fortement éclairé par une source lumineuse (bec, lampe à incandescence) placée derrière la balance, en dehors de la cage, et dont on concentre la lumière sur le réticule au moyen d'une loupe mobile supportée par un pied et placée à l'intérieur de la cage entre le réticule et la source de lumière. Le réticule, étant ainsi parfaitement éclairé, donne dans un microscope placé devant lui une image qu'on met au point au moyen d'un tirage à crémaillère. Les choses sont disposées de telle sorte que cette image se forme sur un écran transparent divisé, et l'on

observe l'image et les divisions au moyen d'une lentille plan convexe qui les amplifie. La division a été réglée préalablement de manière telle que son milieu corresponde au centre du réticule quand les plateaux sont vides.

Pour effectuer une pesée, on procède d'abord comme d'habitude jusqu'à ce que l'aiguille ne sorte plus du champ du cadran inférieur dans ses oscillations extrêmes et l'on compte la différence des nombres de divisions parcourues à droite et à gauche du zéro ; en multipliant cette différence par la valeur en milligrammes de chaque division, valeur qu'on détermine une fois pour toutes, on sait approximativement ce qu'il faut ajouter sur le plateau de la balance pour obtenir l'équilibre. D'autre part on a diminué la sensibilité de la balance de telle sorte que chaque division représente de 3 à 10 milligrammes, et comme la graduation comporte vingt divisions, on voit qu'on apprécie immédiatement les trois derniers centigrammes ou le dernier décigramme suivant la sensibilité. On obtient ainsi l'équilibre à une demi-division près qu'il serait déjà difficile d'apprécier à simple vue, ce qui serait insuffisant avec une sensibilité aussi faible, mais alors on a recours à l'appareil amplificateur qu'on éclaire à cet instant seulement, après avoir fermé les portes de la cage. On observe les oscillations et on opère avec elles comme on a fait lors de la lecture sur le cadran inférieur, avec cette différence qu'ici chaque division correspond à un demi-milligramme ou à un vingtième de milligramme; on déplace le cavalier sur sa règle et on vérifie l'équilibre par une seule lecture.

Une pesée qui, avec une balance très sensible, exige 20 minutes, peut être obtenue grâce à ce dispositif en 5 à 6 minutes au plus; le plus grave inconvénient qu'on puisse lui reprocher, est la nécessité où l'on est de changer l'aiguille d'une balance à laquelle on veut l'appliquer, inconvénient qu'il serait certainement facile d'éviter.

Poids de la substance à employer.

Il convient ordinairement d'opérer sur un poids de substance assez faible et plus petit que 1 gramme : 4 à 5 décigrammes dans les cas ordinaires. En prenant plus de matière, les erreurs de mesure s'atténuent sans doute, mais en même temps il est plus malaisé de mener à bien la plupart des opérations de l'analyse, lavage des précipités, évaporation des liqueurs, etc. Cependant dans quelques cas spéciaux, comme lorsqu'il s'agit de certaines substances industrielles dans lesquelles on recherche une impureté, il pourra être nécessaire d'employer plusieurs grammes de substance, quelquefois même 100 ou 200 grammes, mais alors il s'agit moins d'une analyse proprement dite que du titrage d'une substance particulièrement facile à isoler dès le début de l'analyse. Quelquefois aussi, on part d'une quantité considérable de matière qu'on dissout de manière à obtenir un volume déterminé, un litre par exemple, et on effectue l'analyse sur 1 ou 2 centimètres cubes seulement de la dissolution : ce procédé, quand il est applicable, a l'avantage de fournir un échantillon d'une substance non homogène présentant exactement la composition moyenne.

OPÉRATIONS PRINCIPALES D'UNE ANALYSE

Nous allons rapidement passer en revue quelques-unes des opérations qu'on effectue dans une analyse par voie humide, en décrivant à propos de chacune d'elles les dispositifs les plus propres pour les réaliser. Ces opérations sont les suivantes :

Dissolution de la substance.
Précipitation ; filtration ; lavage des précipités.
Évaporation des liqueurs.
Calcination des précipités.

1° Dissolution. — Le cas le plus simple est celui où la dissolution s'effectue dans l'eau, qu'elle soit totale ou partielle ; dans ce dernier cas elle fournit un moyen extrêmement commode pour séparer le mélange à analyser en deux parties qu'on traitera ensuite séparément, et en général avec plus de facilité. Si l'eau ne dissout pas la substance, on pourra essayer l'action des acides usuels, ou celle des alcalis.

On opère ordinairement les dissolutions soit dans des vases en verre de Bohême, soit dans des capsules de platine ou de porcelaine, soit enfin dans de petits ballons. Il faut avoir soin quand on emploie des acides, de les prendre assez dilués pour qu'il n'y ait pas échauffement trop considérable et projection de matière. Si la dissolution s'accompagne de dégagement de gaz, ou si elle doit être effectuée à chaud, certaines substances se dissolvant trop lentement à froid, il faut prendre bien garde à ce que le gaz ou la vapeur d'eau produite n'entraîne pas de gouttelettes de la liqueur. On peut dans ce cas opérer dans un petit ballon, ou si on préfère conserver une capsule ou un verre de Bohême, les recouvrir d'un petit entonnoir appuyé sur leurs bords; de cette manière, on aura tous les avantages qui résultent de l'emploi d'un ballon, et la liqueur se trouvera placée dans le vase même où on effectuera les opérations suivantes de l'analyse. Il va sans dire que l'entonnoir devra être, après la dissolution effectuée, lavé à l'eau distillée au moyen d'une pissette en le faisant tourner rapidement au-dessus de la capsule ou du vase de Bohême, de façon à y faire tomber les eaux de lavage.

Si la substance est insoluble dans l'eau, les acides et les alcalis, il faut l'attaquer, c'est-à-dire la traiter par des réactifs convenables, le plus souvent à haute température, et c'est le produit de cette attaque qu'on dissout. Nous reviendrons sur ce point à propos de l'analyse des silicates.

2° Précipitation. — S'il arrive que la dissolution permette d'effectuer une première séparation des substances soumises à l'analyse, la précipitation est peut-être le mode le plus habituel de séparation employé. Son but est de

déterminer entre une dissolution et un réactif qu'on y introduit, une réaction de laquelle résulte un corps insoluble qu'on séparera ultérieurement de la partie liquide, à l'aide d'un filtre.

La première condition à réaliser est de donner naissance ainsi à un corps parfaitement insoluble, donnant lieu à une réaction complète. A ces conditions nécessaires il vient s'en joindre d'autres qui feront préférer tel réactif précipitant à tel autre, pour obtenir par exemple comme précipité un corps de composition connue et fixe; c'est le cas général, mais il ne se produit pas toujours, les règles que Berthollet avait posées étant susceptibles d'exceptions, et le précipité qui se forme quand on mélange deux dissolutions salines pouvant ne pas avoir une formule correspondante à celle des substances primitivement dissoutes; il faudra donc tenir grand compte de ces éventualités et n'employer la précipitation qu'autant qu'elle donne des résultats constants bien connus. Il peut arriver d'ailleurs que le réactif introduit agisse non seulement sur la substance dissoute, mais sur le dissolvant d'une manière plus ou moins profonde qui dépend de la dilution, de l'acidité, du temps que dure la réaction, de la température, etc. C'est ainsi que nombre de sulfures précipités par l'hydrogène sulfuré contiendront du soufre en proportion variable.

Les considérations qui précèdent montrent assez les difficultés que pourra présenter une précipitation, et le soin qu'on devra apporter à étudier une réaction analytique nouvelle, et à en préciser les conditions. Disons ici que l'étude thermique de la réaction considérée devra toujours précéder son examen; elle donnera immédiatement des renseignements très précieux sur sa valeur, sans dispenser toutefois de comparer les résultats qu'elle donnera avec ceux d'une autre méthode de dosage connue comme très sûre.

A ces difficultés pourront s'en joindre d'autres qui feront rejeter certains précipités en raison de la lenteur avec laquelle ils se rassemblent, ou de la difficulté qu'on éprouve à les laver, c'est-à-dire à les séparer complètement de la liqueur surnageante.

Les réactifs employés pour produire une précipitation peuvent être solides, liquides ou gazeux. Les réactifs solides sont d'un emploi assez rare, cependant certains métaux se dosent bien en les précipitant à l'état métallique par d'autres métaux, comme cela a lieu pour le thallium que l'on sépare facilement ensuite du métal précipitant. Enfin il arrive quelquefois que dans le but de ne pas augmenter par trop le volume des liqueurs, on produit la précipitation au moyen d'un réactif solide qu'on pourrait tout aussi bien prendre à l'état dissous. Cet artifice est surtout employé quand on a une quantité considérable de substance à précipiter. Les gaz sont plus souvent usités et en particulier l'hydrogène sulfuré, dont nous signalions plus haut un des inconvénients. Nous reviendrons d'ailleurs sur ce point et sur les équilibres curieux auxquels il donne naissance dans les dissolutions.

Mais de tous les réactifs, ceux qui sont liquides ou dissous sont les plus employés. Suivant les circonstances, il convient de les prendre à des états de dilution convenables sous lesquels ils se comportent quelquefois de façon absolument différentes.

3° Filtration. — Un précipité étant formé, il faut le séparer de la liqueur surnageante. On peut y arriver par filtration ou par lévigation. Le procédé par lévigation, très rarement employé, consiste à laisser déposer le précipité, à décanter la liqueur pour la remplacer par de l'eau distillée, à agiter pour mettre le précipité en suspension, puis à laisser déposer de nouveau pour décanter, et ainsi de suite; on conçoit qu'au bout d'un nombre suffisant d'opérations, on puisse arriver à laver complètement le précipité, mais on est obligé d'introduire ainsi beaucoup d'eau qu'il faut ensuite évaporer avant de la mélanger avec la liqueur primitive, si on a encore des éléments à doser dans le liquide filtré. En outre, comme il faut attendre un temps notable entre deux décantations, l'opération est fort longue. Elle a cependant l'avantage de ne pas exiger l'emploi de filtre, ce qui, dans certains cas, peut être précieux. Mais s'il est rare que la séparation par lévigation soit employée seule, il arrive souvent au contraire qu'on commence à effectuer une séparation par ce procédé, par exemple quand la liqueur, en raison de sa concentration, est susceptible d'altérer le papier, pour la continuer ensuite par l'emploi de celui-ci.

La filtration est le procédé le plus employé pour séparer un précipité, il est beaucoup plus rapide que le précédent et n'exige qu'une quantité d'eau bien plus faible pour les lavages. Elle s'effectue toujours sur des filtres en papier supportés par des entonnoirs de verre, maintenus eux-mêmes au-dessus des vases dans lesquels on veut recueillir le liquide filtré à l'aide de supports en bois, en porcelaine, etc.

Le papier qui sert à fabriquer les filtres doit être choisi avec soin; il doit permettre au liquide de filtrer vite, ne pas colorer la liqueur, et laisser après incinération un résidu aussi faible que possible, puisque dans la majeure partie des cas ses cendres resteront mélangées au précipité à peser. Enfin, il est clair que le papier devra avoir été lavé avec des acides, de manière à le débarrasser de la majeure partie du fer, de la chaux, de la magnésie, que sans cette opération préalable il abandonnerait ensuite aux liquides filtrés. Il était autrefois assez difficile de se procurer de bon papier pour analyses, qu'on ne fabriquait guère qu'en Suède. Aujourd'hui on en fait un peu partout qui laisse peu à désirer, et le lavage du papier ne se fait plus dans les laboratoires. Les disques de papier qu'on vend par paquets portent l'indication du mode de lavage et le poids du résidu qu'ils laissent après l'incinération; il est donc possible d'en tenir compte, mais néanmoins il est prudent de vérifier une fois pour toutes le poids des cendres, en calcinant un certain nombre de disques. Ceux-ci ont des diamètres variant de 3 à 8 centimètres, et on les choisit de grandeur telle que le précipité qu'on doit y déposer ne remplisse le filtre qu'à moitié. Pour transformer un des disques en filtre, on le plie en deux, suivant un diamètre, puis en quatre, en faisant un nouveau pli suivant un diamètre perpendiculaire au premier, on a ainsi quatre cadrans en papier qu'on sépare avec le doigt; on en place un d'un côté, trois de l'autre, de manière à constituer un petit sac qui prend facilement la forme d'un cône et qui s'applique exactement sur les entonnoirs dont on fait usage, qui ont un angle de 50 à 60 degrés. L'entonnoir doit se rapprocher autant que possible d'un cône et ne doit pas présenter de renflements qui pourraient déchirer le filtre; il devra être choisi de grandeur telle que celui-ci y soit

contenu en entier, et que les bords de l'entonnoir dépassent ceux du papier de deux à trois millimètres.

Le filtre étant placé dans l'entonnoir, on le mouille avec un jet d'eau distillée, lancé par une pissette, et quand l'eau ainsi introduite s'est écoulée, le filtre est prêt à recevoir les précipités.

Ceux-ci ne sont pas d'ailleurs toujours aptes à être filtrés immédiatement après leur formation, ni même après quelque temps : ils traversent le papier, et c'est ce que font le sulfate de baryte et un certain nombre d'autres précipités amorphes. Mais si l'on fait bouillir la liqueur dans laquelle le dépôt s'est formé, celui-ci s'agglomère, et au bout de quelques minutes on peut le jeter sur le filtre sans qu'il en passe la moindre trace. Il n'est pas toujours nécessaire d'avoir recours à l'ébullition, quelquefois une agitation répétée conduit au même résultat : c'est ce que l'on observe avec le chlorure d'argent en particulier. Une liqueur dans laquelle on en a précipité peut rester trouble très longtemps, et le filtre laisse passer un liquide plus ou moins laiteux ; mais si avant la filtration on agite vivement la liqueur, celle-ci s'éclaircit très vite surtout quand elle est acidulée par l'acide nitrique, le précipité se dépose rapidement et ne se colle pas au filtre dont on peut le détacher entièrement après dessiccation.

Que le précipité soit immédiatement prêt à être filtré ou qu'il faille d'abord lui faire subir un traitement du genre de ceux que nous venons d'indiquer, on le fait tomber sur le filtre en agitant la liqueur au milieu de laquelle il est en suspension et en la faisant couler le long d'une baguette.

En général, il restera une certaine quantité du précipité dans le vase où il s'est formé. Si celui-ci est un verre de Bohême, on fera facilement tomber ces parcelles en lançant le jet de la pissette sur les parois du verre tenu incliné au-dessus du filtre, le fond légèrement relevé, de telle sorte que l'eau lancée y retombe après avoir lavé les parois. Mais si on a opéré dans un ballon, ou si une partie du précipité adhère aux parois du verre, ce procédé ne pourra être appliqué ; le seul moyen à employer sera, s'il est possible, de redissoudre ce qui reste du précipité pour le précipiter de nouveau dans un verre de Bohême de petites dimensions. S'il s'agit d'une substance insoluble comme le sulfate de baryte, on devra donc éviter l'emploi d'un ballon pour en effectuer la précipitation.

Lavage du précipité. — Le précipité une fois recueilli sur le filtre, on laisse s'écouler complètement le liquide qu'on reçoit dans un verre placé au-dessous de l'entonnoir, en ayant soin de faire porter la douille de celui-ci contre la paroi du verre, de manière à éviter toute projection de liquide. Quand il ne s'écoule plus rien, on procède au lavage du précipité au moyen de la pissette, dont on dirige le jet non pas au milieu de l'entonnoir, ce qui pourrait amener la projection d'une partie de la matière, mais sur le bord supérieur du filtre, qu'on lave ainsi en même temps que la substance qu'il contient, en promenant le jet sur tout son pourtour. Quand l'eau introduite sur le filtre le remplit presque complètement, il faut attendre, avant d'en ajouter de nouvelle, qu'elle soit complètement écoulée; puis, lorsqu'on juge le lavage terminé, on rassemble au moyen de la pissette les parcelles de précipité qui se trouvent disséminées sur

les parois du filtre non recouvertes par la masse principale et qu'il serait très difficile, sinon impossible, de détacher une fois le filtre sec.

La durée du lavage est extrêmement variable, non seulement avec la quantité, mais aussi avec la nature du précipité; il est rapide quand on le fait avec de l'eau chaude, et il est même des cas où il est indispensable de l'effectuer ainsi; on emploie alors des pissettes qu'on saisit avec un manche en bois ou dont le col est garni d'osier comme celle de la figure 9.

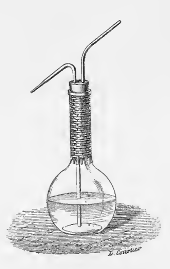


Fig. 9.

Enfin, nous avons supposé, dans ce qui précède, que le lavage se faisait avec de l'eau, ce qui n'est pas toujours possible; le précipité peut, en effet, y être soluble, ou bien encore l'eau peut l'altérer, soit en l'oxydant à la faveur de l'oxygène dissous, soit en le décomposant. Le lavage doit alors s'effectuer soit avec un liquide tel que: alcool, éther, etc., soit avec des dissolutions salines: chlorhydrate d'ammoniaque, etc., soit enfin avec un liquide chargé d'un gaz comme l'hydrogène sulfuré, etc.

On peut sans inconvénient interrompre une filtration commencée si le précipité n'est ni oxydable ni susceptible de se carbonater à l'air, à la condition de le maintenir humide, car beaucoup de précipités s'agglomèrent par la dessication et leur lavage devient alors impossible. On obtient ce résultat en bouchant l'extrémité de la douille et en remplissant l'entonnoir de liquide.

Le lavage augmentant souvent beaucoup le volume du liquide filtré, il y a quelquefois avantage à recevoir les eaux de lavage dans un vase spécial où on les concentrera préalablement avant de les mélanger à la liqueur primitive; nous examinerons plus loin les procédés employés pour effectuer ces évaporations.

Filtration avec aspiration. — On a cherché à rendre la filtration et le lavage

plus rapides, en déterminant une aspiration plus ou moins énergique par la douille de l'entonnoir, mais on risque en la produisant de crever les filtres, ce qui ne manque pas d'arriver si le papier ne s'applique pas exactement sur l'entonnoir, ce qui se produit en tous cas vers la pointe qui n'est supportée par rien. Voici comment Bunsen a tourné la difficulté : on applique dans l'entonnoir une feuille de papier qu'on huile et dans laquelle on coule une bouillie de plâtre à mouler, en y enfonçant un crochet pour permettre, après la prise du plâtre, de retirer le bloc solide. En plongeant ensuite celui-ci dans de la bouillie de plâtre qu'on laisse prendre, on obtient facilement son creux. On coupe alors dans une feuille de platine mince un disque circulaire un peu plus grand que les filtres dont on doit faire usage, et l'on supprime un segment de ce cercle dont la hauteur soit la moitié du rayon, puis perpendiculairement au bord rectiligne obtenu, on fait une entaille jusqu'au centre du disque. Celui-ci est recuit, enroulé sur le cône de plâtre, façonné à la main et finalement introduit avec le cône



Fig. 10.

dans le moule creux qui achève de lui donner la forme exacte de l'entonnoir. Fréquemment on emploie aussi pour la fabrication de ces entonnoirs en platine, de petites matrices en fer qu'on trouve aujourd'hui dans le commerce. Finalement le petit entonnoir de platine est mis en place dans celui de verre et on procède comme à l'ordinaire.

Le procédé le plus simple pour filtrer avec aspiration est l'adjonction à l'extrémité de la douille, d'un tube de verre contourné, comme l'indique la figure et qui y est fixé par un tube de caoutchouc; dès que le tube est rempli de liquide, il fonctionne comme un siphon, détermine une aspiration, et il se produit alors un écoulement dans lequel le liquide et des bulles d'air se succèdent avec une rapidité assez grande. Mais il peut y avoir inconvénient à mettre ainsi du caoutchouc en contact avec certains liquides; l'emploi d'un pareil dispositif pouvant entraîner des pertes, on ne peut l'utiliser que si l'on doit rejeter le

liquide filtré. Il a de plus l'inconvénient d'exiger une grande hauteur de l'appareil, si l'on veut qu'il soit efficace.

On peut éviter ces divers inconvénients, tout en produisant une aspiration beaucoup plus énergique; il suffit pour cela de disposer l'entonnoir comme dans la figure 11, et de mettre le ballon en relation avec la partie supérieure d'un flacon A plein d'eau, qu'on laisse écouler par une tubulure inférieure, ce qui détermine une aspiration d'autant plus puissante que la hauteur de chute est plus grande. Pour éviter de remplir le flacon quand il est vide, on recueille l'eau dans un deuxième flacon B, identique au premier; quand A est vide, on le remplace par B et *vice versa*, ce qui est facile, les tubulures inférieures étant munies de robinets; on a ainsi un appareil intermittent, mais, bien que l'opération qui consiste à intervertir l'ordre des deux réservoirs ne soit pas difficile, on préfère les appareils à fonctionnement continu.

Appareil de Bunsen. — Le plus ancien de ces appareils est celui qui a été imaginé par Bunsen et dont la figure 11 représente la disposition.

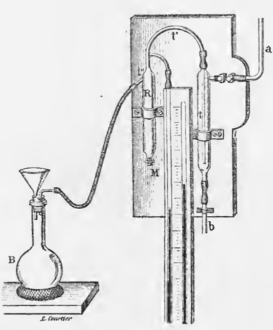


Fig. 11.

Ce n'est autre chose qu'une trompe; un courant d'eau arrivant par *a* pour s'écouler par *b* dans un tuyau qui avait, dans le modèle primitif, 12 mètres de haut, c'est-à-dire une hauteur verticale supérieure à la valeur de la pression barométrique évaluée en colonne d'eau, aspire l'air du ballon B par l'intermédiaire des tubes *t*, *t'*, *t''*, en sorte que dans *b* circulent des chapelets d'air et d'eau.

La partie renflée R est simplement destinée à arrêter la vapeur d'eau du

ballon au cas où l'on opère avec des liquides chauds; enfin le double tube M est un manomètre à mercure qu'on a coupé pour ne pas allonger trop le dessin.

Trompes. — La plus employée pour la filtration est celle d'Alvergniat (fig. 12); elle est entièrement en verre soufflé et se fixe sur une planchette le long d'un mur. Sa pièce essentielle est un double cône en verre, dont les orifices sont placés en regard à une très faible distance; l'eau arrive sous une pression suffisante par le tube A, et l'aspiration a lieu dans le petit intervalle qui sépare les deux

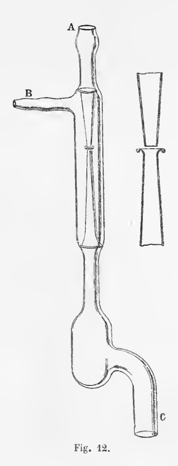


Fig. 12.

cônes, et le tube B sert à établir la communication avec le vase dans lequel on veut raréfier l'air. L'eau se brise contre le fond du tube et s'échappe au dehors, disposition qui sert à *amorcer* la trompe. Cet appareil a l'avantage d'un extrême bon marché, il est parfaitement suffisant pour l'objet qui nous occupe; on peut d'ailleurs diminuer sa fragilité en l'enveloppant dans une gaine métallique.

Dessiccation des précipités. — Un précipité étant lavé, on doit, ou bien le redissoudre pour en séparer certains éléments, ou bien il a une compo-

sition bien connue qui permet de déterminer immédiatement une des inconnues du problème qu'on s'était posé, cas auquel il faut le peser.

Il y a en général avantage à ne pas dessécher un précipité qu'on doit redissoudre; on place sous la douille de l'entonnoir un vase de Bohême, puis, perçant avec une baguette de verre la base du filtre, on dirige sur ses parois le jet de la pissette dont l'eau entraîne le précipité dans le vase inférieur; on a soin de séparer les plis du filtre pour les laver successivement.

Avant de peser le précipité, on doit le dessécher. Pour beaucoup de précipités qui ne retiennent qu'une petite quantité d'eau, il est facile d'enlever le filtre et son contenu de l'entonnoir et de commencer la dessiccation en le plaçant sur plusieurs feuilles de papier à filtrer. S'il en est autrement et qu'on craigne de déchirer le filtre, il faut laisser la dessiccation s'effectuer presque complètement dans l'entonnoir, et pour accélérer cette opération, on place le tout sous une cloche au-dessus d'un récipient contenant de l'acide sulfurique; la figure 13

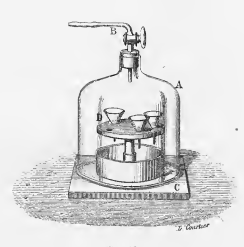


Fig. 13.

représente un petit appareil fréquemment employé : c'est un récipient en porcelaine contenant l'acide, et au centre duquel on peut fixer un petit disque de bois D porté par un pied également en bois, tournant dans un godet en porcelaine qui fait corps avec le récipient. Le disque de bois est percé de trous dans chacun desquels on peut placer un entonnoir.

Dans tous les cas, le filtre étant sorti de l'entonnoir, on achève de le dessécher à une température convenable, soit dans une étuve, soit tout simplement en le plaçant dans une capsule de porcelaine posée sur un fourneau à évaporation lente dont la flamme est disposée de manière à fournir une douce chaleur. Une fois le précipité bien sec, on le fait tomber en ouvrant légèrement le filtre dans le vase (capsule, creuset, etc.) dans lequel se fera la pesée précédée ou non de calcination.

En général, il reste une petite quantité de matière adhérente au papier; on

peut en enlever la plus grande partie avec un pinceau, et la réunir à la masse principale ; puis s'il s'agit d'une matière fixe, on brûlera à part le filtre et on ajoutera les cendres obtenues au précipité; s'il s'agit d'une matière volatile, on néglige la petite portion de matière restée adhérente. La première manière de faire introduit une erreur égale au poids des cendres du filtre, dont il est possible de tenir compte; la seconde n'est admissible que si la quantité de matière restée adhérente est assez petite pour être de l'ordre des erreurs d'expérience.

Si la substance à peser n'est pas réductible par le charbon du filtre, on peut négliger de séparer celui-ci de son contenu, mais il est alors plus difficile d'amener sa destruction complète, en sorte que la première méthode est encore préférable.

Calcination. — Quoi qu'il en soit, après combustion ou élimination du filtre, on se trouve en présence d'une substance qu'il est en général nécessaire de calciner, ou tout au moins de porter à une température suffisante pour être assuré qu'elle ne contient plus d'eau. Dans la plupart des cas cette opération se fait dans des creusets de platine ; mais si l'on a affaire à des précipités susceptibles d'altérer ce métal, il faut avoir recours à la porcelaine, dont l'emploi est moins avantageux que celui du platine, car il faut plus de précautions pour la chauffe si on ne veut pas détacher des parcelles du creuset. Parfois encore quand le précipité n'est ni volatil ni altérable par les gaz de l'atmosphère, on opère dans des capsules, c'est-à-dire en vase ouvert.

Pour porter à température élevée un creuset ou une capsule, on les saisit avec des pinces de fer dont on garnit quelquefois les extrémités de bouts de platine soudés, ce qui écarte le risque d'introduire quelque parcelle de fer. Si la calcination ne demande que peu de temps, on se contente de maintenir avec les pinces le creuset ou la capsule dans la flamme du bec ou du chalumeau; si l'opération doit être prolongée, on les dépose sur un triangle en fil de platine placé sur un cadre circulaire de fer, mobile le long d'une tige verticale, de manière à pouvoir être placé en une région déterminée de la flamme. A défaut de triangle de platine, on peut employer un triangle en fil de fer garni de terre de pipe, mais sur lequel il est plus difficile d'assurer l'équilibre d'un creuset.

Moufles. — Les calcinations se font souvent dans des fours à moufles, dont la figure 14 représente le modèle le plus répandu. Un four à sole horizontale, dont la voûte a la forme d'un demi-cylindre, en constitue la pièce essentielle, il est placé au centre d'une enveloppe de terre réfractaire, et l'on chauffe le moufle au moyen d'une rampe à gaz, placée au-dessous. Une cheminée permet de se débarrasser des gaz de la combustion, en même temps qu'elle détermine un tirage; il suffit d'un temps très court pour porter le moufle au rouge et assurer une incinération complète dans la plupart des cas. Si celle-ci produit des gaz ou des vapeurs, ils sont entraînés dans la cheminée de tirage par des ouvertures rectilignes et très étroites ménagées sur les parois latérales du moufle.

Quant à la température qu'il convient d'atteindre et au temps qu'il faut la maintenir pour obtenir une calcination complète, ils sont variables avec chaque

cas particulier, sans qu'on puisse rien dire de général. La seule recommandation qu'on doit faire c'est de commencer la calcination doucement, de telle sorte que s'il restait encore de l'humidité ou si le précipité était souillé d'une substance volatile qui aurait par exemple servi au lavage, comme du chlorhydrate d'ammoniaque, les vapeurs en se dégageant n'entraînent ou ne projettent aucune trace de précipité. La calcination terminée, et si la substance n'est pas hygrométrique, on laisse refroidir le creuset ou la capsule sur une plaque de porce-

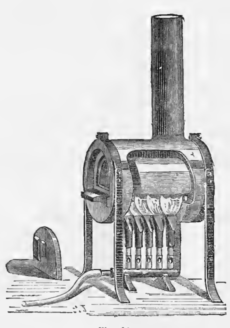


Fig. 14.

laine, au cas contraire dans un appareil à dessiccation comme ceux que nous avons signalés, puis on le porte dans le plateau de droite de la balance. Une tare plus forte que le poids présumé du vase et de son contenu étant placée dans le plateau de gauche, on établit l'équilibre en ajoutant, comme nous l'avons dit, des poids, à côté de la substance; si cette opération a été préalablement faite avec le récipient vide, on a deux nombres dont la différence donne le poids du précipité.

Concentration des liqueurs filtrées. — Le volume de la liqueur s'est considérablement accru par suite du lavage du précipité. Aussi faut-il la concentrer et, dans certains cas, l'amener complètement à sec, soit pour faire subir au résidu une opération déterminée, soit même, dans certains cas, pour en effectuer la pesée : le réactif précédent, ajouté en excès, pouvant s'éliminer par la calcination. L'évaporation comme la calcination doivent, suivant les cas, se faire à des températures différentes et par divers procédés de chauffage :

bain-marie, étuve, fourneau. Quant à la nature des vases qu'on emploie, il serait préférable de ne faire usage que de platine; malheureusement cela est souvent impossible à cause du volume parfois considérable de liquide à évaporer. On se sert alors de porcelaine ou de verre, ce dernier présentant le plus d'inconvénients, parce qu'il est le plus facilement attaqué.

Il ne faut jamais, pour évaporer un liquide, aller jusqu'à l'ébullition, qui pourrait en projeter une partie hors du vase, et si des gaz sont susceptibles de se produire, il faudra chauffer très lentement pour éviter un dégagement tumultueux qui aurait le même inconvénient. Si pendant l'évaporation il se précipite un corps insoluble, des soubresauts que rien ne fait prévoir et que rien ne peut éviter, obligent alors à conduire l'opération avec une lenteur extrême et nécessitent même parfois qu'on l'effectue à froid, en plaçant le liquide à évaporer dans le vide sec.

Les modèles de bains-marie, fourneaux, étuves qu'on peut employer sont, on le conçoit, extrêmement nombreux ; nous indiquerons seulement ceux dont l'emploi est absolument général, ou qui présentent des avantages particuliers.

Bains-marie. — La plus ancienne forme de bain-marie est la forme cylindrique de la figure 15. Il est en cuivre rouge et peut être fermé à la partie

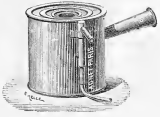


Fig. 15

supérieure par des rondelles qui s'appliquent les unes sur les autres, de sorte qu'on peut avoir une ouverture plus ou moins grande, en enlevant une ou plu-

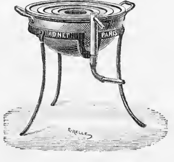


Fig. 16.

sieurs de ces rondelles, et par suite effectuer l'évaporation d'un liquide contenu dans des vases de diamètres variables. Le seul inconvénient de ce modèle est

d'exiger une quantité d'eau considérable, et, par suite, une dépense notable de chaleur. Un tube latéral d'alimentation muni d'un trop-plein supérieur assure un niveau constant à l'intérieur de l'appareil.

Les bains-marie coniques (fig. 16), permettant d'opérer avec une plus petite quantité d'eau, exigent par suite moins de temps pour parvenir à l'ébullition. Ils sont, comme le précédent, fermés par des rondelles pour l'évaporation dans

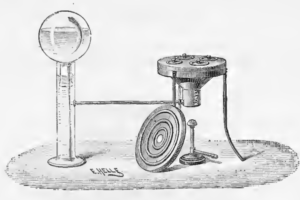


Fig. 17.

des capsules, ou d'une plaque percée de petits trous circulaires pour l'évaporation dans des creusets ; un trop-plein, ou l'appareil représenté figure 17, maintiennent constant le niveau de l'eau.

Étuves. — Nous avons déjà signalé l'étuve de Wiesnegg et celle de Gay-Lussac.

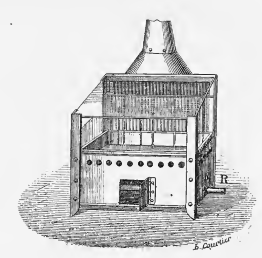


Fig. 18.

On emploie très habituellement aussi celle de M. Schlœsing (fig. 18), disposée

comme le modèle employé par M. Friedel. C'est un bain de sable rectangulaire chauffé par une rampe à gaz et surmonté d'une caisse dont la face supérieure est inclinée en avant; elle est complètement vitrée, excepté sur la paroi postérieure qui s'applique à l'ouverture d'une petite caisse de tôle surmontée d'une cheminée; le tout est émaillé intérieurement de manière à éviter l'attaque par les vapeurs acides ou autres, qui donneraient de l'oxyde de fer susceptible de tomber dans les liquides qu'on évapore. La partie supérieure étant mobile, il suffit de la soulever pour y placer les vases renfermant les liquides à évaporer.

Fourneaux. — Souvent enfin les évaporations s'effectuent sur des fourneaux dits à évaporation lente ou à serpentin, dont la figure 19 représente un modèle

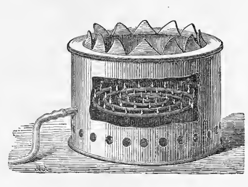


Fig. 19.

très répandu. Il est avantageux de garnir le serpentin de becs en stéatite; on a ainsi une marche plus régulière, et les trous par lesquels se produit la combustion se bouchent moins facilement.

CHAPITRE III

DES RÉACTIFS PRINCIPAUX EMPLOYÉS EN ANALYSE

De la pureté des réactifs. — Les réactifs employés en analyse sont extrêmement nombreux Nous n'examinerons ici que les plus employés, en nous plaçant surtout au point de vue des essais à leur faire subir pour s'assurer de leur pureté, de laquelle dépend l'exactitude des résultats. Certains réactifs sont gazeux ou volatils, d'autres sont fixes; on devra autant que possible donner la préférence aux premiers, qui sont plus faciles à obtenir purs, à essayer, et à débarrasser, le cas échéant, des substances fixes. Ils permettent du reste une vérification, toujours précieuse, en ce que la liqueur finale de l'analyse, quand on a dosé tout ce qu'on y soupçonnait, ne doit laisser aucun résidu après évaporation.

Quant aux impuretés qu'il convient de rechercher dans un réactif, on conçoit qu'elles varient avec sa nature et avec le procédé employé à sa préparation. Souvent ce sont des substances entrant dans la préparation du réactif, ou empruntées aux vases dans lesquels elle s'est effectuée, ou à l'atmosphère ambiante quand l'action de celle-ci peut altérer le réactif (cyanure de potassium). Les procédés de purification diffèrent d'un réactif à l'autre. S'il s'agit d'un corps cristallisant avec facilité, des cristallisations successives permettent en rejetant, soit les premiers cristaux formés, soit l'eau mère qui les baigne, de purifier le composé salin considéré, quoique dans certains cas les substances mélangées étant isomorphes de celles à purifier, ce procédé ne saurait être employé à moins d'une différence considérable de solubilité. S'il s'agit d'un composé volatil, on le séparera par sublimation des matières fixes ou peu volatiles avec lesquelles il pourrait se trouver mélangé, etc.

RÉACTIFS NEUTRES

Eau distillée. — *Préparation.* — L'eau distillée se prépare dans des alambics en cuivre qu'il est bon de prendre étamés à cause du peu d'oxydabilité

de l'étain; fréquemment aussi on utilise pour sa préparation les étuves à eau bouillante qu'il suffit de munir d'un serpentin refroidi. L'eau distillée dans des vases de verre s'y charge d'alcalis qui la rendent impropre à une foule d'usages.

Les serpentins dans lesquels se fait la condensation de la vapeur doivent être en étain pur, et surtout parfaitement exempt de plomb que l'eau distillée attaque. Pour s'assurer que le métal du serpentin est en étain, il suffit d'en détacher un petit fragment, de le placer dans une capsule de porcelaine avec une goutte d'acide nitrique, d'évaporer à sec, d'ajouter après refroidissement quelques gouttes d'eau, puis une goutte d'iodure de potassium : la plus faible trace de plomb fait apparaître la coloration jaune de l'iodure de plomb.

En général, la distillation s'effectue d'une manière continue, l'alambic étant alimenté par de l'eau puisée à la partie supérieure du réfrigérant; comme celle-ci est déjà chaude, on réalise de ce chef une économie notable de combustible. La distillation doit être conduite lentement, pour éviter que la vapeur n'emporte avec elle du liquide impur mécaniquement entraîné. Enfin il faut avoir soin de se débarrasser assez fréquemment des substances solides qui se déposent dans la cucurbite, où leur présence détermine une ébullition saccadée accompagnée de soubresauts de toute la masse liquide. Il faut aussi éviter, si l'eau qu'on emploie contient du chlorure de magnésium, comme cela se présente non seulement avec l'eau de mer, mais avec celle de nombreuses sources, de concentrer dans l'alambic une certaine quantité de ce chlorure qui, en se décomposant, pourrait donner de l'acide chlorhydrique.

Essai de l'eau distillée. — L'eau distillée, même dans le platine, n'est jamais rigoureusement pure; on sait en effet que quelque soin qu'on apporte à sa préparation, elle conduit toujours le courant électrique, mais cette pureté absolue, inaccessible à l'expérience, n'est pas nécessaire en analyse.

L'eau distillée ne doit donner aucun résidu par évaporation ; pour s'en assurer on en chauffe 1 ou 2 centimètres cubes dans une capsule de platine préalablement bien nettoyée en y fondant du carbonate de soude, puis lavant à l'acide chlorhydrique et à l'eau distillée : la moindre trace de matière fixe laisse sur la surface brillante une auréole blanche très facile à apercevoir.

Elle ne doit donner aucun trouble avec le nitrate d'argent ni avec le chlorure de baryum. Sauf des cas assez rares, il est indifférent qu'elle retienne des gaz en dissolution, et elle contient presque toujours de l'acide carbonique et de l'ammoniaque, empruntés à l'atmosphère. 1 mètre cube d'air contient environ 2 milligrammes d'ammoniaque, et comme le coefficient de solubilité de ce gaz à 15 degrés est 785, 1 litre d'eau distillée, saturée par l'atmosphère, pourra renfermer $1^{mg},50$ d'ammoniaque. Cette faible quantité, négligeable dans les analyses ordinaires où on emploie une petite quantité d'eau, cessera de l'être si l'on est conduit à en employer 10 litres, par exemple, et surtout si on a en vue des dosages d'ammoniaque.

La présence de l'acide carbonique est facile à déceler à l'aide de l'acétate de plomb.

Dissolvants autres que l'eau. — L'alcool, l'éther et le sulfure de

carbone sont utilisés pour dissoudre ou laver certains précipités; les deux premiers se trouvent suffisamment purs dans le commerce, soit anhydres, soit hydratés. Quant au sulfure de carbone, on le purifie en le laissant en contact pendant plusieurs jours avec du mercure, puis avec du chlorure de calcium fondu, et finalement en le distillant au bain-marie.

RÉACTIFS ACIDES

Acide sulfurique. — *Essai.* — L'acide pur doit disparaître sans résidu quand on le chauffe dans un petit creuset de platine. Les impuretés qu'on y trouve le plus habituellement sont de l'arsenic, du plomb, des produits nitrés et des matières organiques. On reconnaît l'arsenic au moyen de l'appareil de Marsh, le plomb par l'hydrogène sulfuré après saturation par l'ammoniaque, les produits nitreux à la coloration qu'ils donnent à un cristal de sulfate de protoxyde de fer : la coloration est rose s'il n'y a que des traces de produits nitreux, elle est brune si la proportion est plus considérable. Les matières organiques communiquent une teinte noire plus ou moins foncée à l'acide.

Purification. — Pour purifier l'acide sulfurique on y fait passer, après l'avoir étendu de son volume d'eau, un courant d'acide sulfhydrique qui précipite le plomb, puis l'arsenic, on laisse déposer, et on décante. On se débarrasse des produits nitreux et des matières organiques en le chauffant avec un peu de sulfate d'ammoniaque : il se dégage de l'azote et du protoxyde d'azote, mélangés d'acide carbonique et d'acide sulfureux; finalement on distille.

Acide chlorhydrique. — *Essai.* — L'acide pur doit être incolore et s'évaporer sans résidu. Les impuretés qu'il renferme le plus habituellement sont : de l'acide sulfurique, de l'acide sulfureux, du chlorure de fer et un peu d'arsenic et de chlore. L'acide sulfurique se reconnaît avec le chlorure de baryum. L'acide sulfureux, par le même chlorure, en oxydant par le chlore (après s'être débarrassé de l'acide sulfurique, s'il y en avait). L'arsenic, par l'hydrogène sulfuré dans l'acide étendu d'eau. On met le fer en évidence en évaporant à sec 2 ou 3 centimètres cubes de l'acide additionné de quelques gouttes d'acide nitrique, reprenant par l'eau, et ajoutant à la liqueur du cyanoferrure de potassium qui donne un précipité de bleu de Prusse.

La présence du chlore doit être évitée avec soin, car il déterminerait l'attaque des creusets de platine. Pour en reconnaître la présence, on étend l'acide, on lui ajoute quelques gouttes d'eau d'amidon, puis de l'iodure de potassium avec lequel la moindre trace de chlore donne une coloration bleue.

Purification. — Procédé de M. Houzeau. — L'emploi presque exclusif des pyrites à la fabrication de l'acide sulfurique a augmenté beaucoup la teneur en arsenic du produit obtenu, et de ceux qu'il sert à préparer; c'est surtout le cas pour l'acide chlorhydrique. L'arsenic y existe à l'état de chlorure, comme l'a

montré M. Houzeau, à qui on doit le procédé de purification que nous allons indiquer.

Si l'on veut préparer un acide faible, il suffit de faire bouillir l'acide commercial dans une fiole à fond plat jusqu'à réduction aux deux tiers du volume primitif; le liquide restant n'est plus arsénié et l'on obtient ainsi, en moins de 3 heures, 2 litres d'acide ne contenant plus que les impuretés fixes (sulfates, chlorures, acide sulfurique). En remplaçant la fiole par une cornue et rejetant le premier tiers du liquide distillé, les deux autres tiers de l'acide passent ensuite complètement purs.

Si l'on veut de l'acide fumant, on verse dans une fiole à fond plat, de 6 litres de capacité, 3 litres d'acide impur additionné de $0^{g},3$ de chlorate de potasse en poudre, puis on adapte au goulot de la fiole un bouchon percé de deux trous qui donnent passage, l'un à un tube de sûreté droit, l'autre à un tube d'un plus grand diamètre (diamètre des tubes à analyse organique), long de 50 centimètres, et qui pénètre assez avant dans la fiole. Ce dernier est légèrement effilé à sa partie inférieure de manière à pouvoir retenir des rognures de cuivre (100 grammes), qu'on y tasse et qu'on surmonte de verre concassé de manière à remplir tout le tube. Celui-ci est coudé pour former une sorte de réfrigérant descendant, mis en relation avec un tube de dégagement dont l'extrémité plonge dans l'eau distillée qu'on veut saturer d'acide pur. On comprend ce qui se produit, si on chauffe la fiole : le chlorate oxyde l'arsenic et le transforme en acide arsénique; en même temps le chlore produit est absorbé par le cuivre, et le chlorure formé coule dans la fiole; il doit toujours y avoir au sein de l'acide en ébullition un léger excès de chlore pour empêcher la décomposition de l'acide arsénique. Pour réaliser cette condition on fait arriver dans le tube de sûreté, qui ne doit plonger que de 3 à 5 centimètres dans le liquide, un courant continu d'acide chlorhydrique additionné de 10 fois plus de chlorate qu'on n'en a mis dans l'acide primitif, et on règle l'écoulement au moyen d'un flacon de Mariotte, de manière à ce qu'il soit constant et lent. Avec 1 demi-litre d'eau distillée et 5 litres d'acide du commerce, on obtient ainsi, en 3 heures, 1 litre et demi d'acide fumant ne contenant ni arsenic ni chlore, comme on peut s'en assurer avec l'appareil de Marsh et le sulfate d'indigo.

On prépare encore aisément l'acide fumant en distillant au bain de sable, *sans le faire bouillir*, l'acide du commerce additionné de 1 dix-millième de chlorate de potasse; mais le produit contient toujours un peu de chlore, dont on le débarrassera avec quelques centigrammes de limaille de fer, puis en distillant de nouveau.

Acide fluorhydrique. — Il doit se volatiliser sans résidu quand on le calcine dans un creuset de platine. Celui du commerce, préparé avec du fluorure de calcium naturel, contient toujours de l'acide hydrofluosilicique; on ne peut donc l'utiliser, mais il peut servir de matière première pour préparer le fluorhydrate de fluorure de potassium, dont la décomposition par la chaleur donne l'acide pur. Pour obtenir le fluorhydrate de fluorure, on partage une certaine quantité d'acide du commerce en deux parties égales, on sature exactement l'une d'elles par du carbonate de potasse et on ajoute l'autre; l'hydrofluosilicate

de potasse se sépare par filtration de la liqueur qu'on fait cristalliser pour en retirer le fluorhydrate de fluorure alcalin. Celui-ci, purifié par plusieurs cristallisations, est décomposé par la chaleur dans un vase de platine, et l'on reçoit dans l'eau les vapeurs qui se dégagent. On conserve l'acide fluorhydrique pur dans un vase d'argent ou de platine, les bouteilles de gutta-percha étant plus ou moins attaquées.

Acide sulfhydrique. — On l'obtient en attaquant du sulfure de fer par les acides sulfurique ou chlorhydrique étendus, dans l'appareil continu de Deville. Un laveur à eau arrête l'acide chlorhydrique entraîné, et, si le gaz sulfhydrique doit être sec, on le fait passer dans une éprouvette contenant de la chaux vive. Le sulfure de fer renfermant un peu de métal en excès, le gaz ainsi obtenu contient toujours de l'hydrogène, dont la présence n'a d'ordinaire aucun inconvénient, qu'il s'agisse de précipiter un sulfure, auquel cas il n'agit pas, ou que l'on veuille effectuer une réaction à une température élevée à laquelle l'hydrogène sulfuré lui-même se dissocie. Néanmoins, si l'on veut avoir le gaz pur, on remplace le sulfure de fer par le sulfure d'antimoine que l'on attaque à chaud dans un ballon par de l'acide chlorhydrique concentré.

Acide nitrique. — On emploie l'acide fumant, qui contient des vapeurs nitreuses, et l'acide pur de densité 1,1, qui doit en être exempt. Dans les deux cas, il ne doit pas renfermer d'acide sulfurique et se volatiliser sans résidu ; l'acide hydraté ne doit pas colorer l'empois d'amidon ioduré.

Acide acétique. — On le réduit le plus souvent à la densité 1,05 environ, en ajoutant son volume d'eau à l'acide cristallisable. Il doit disparaître dans la capsule de platine sans donner de résidu, et il est bon de s'assurer qu'il ne contient ni acide sulfurique ni acide chlorhydrique.

Acide sulfureux. — On utilise maintenant l'acide sulfureux liquide qu'on trouve dans le commerce, renfermé dans des siphons. Pour l'usage de ces siphons, il est commode d'avoir un collier à gorge pouvant s'adapter sur le col et portant une vis mobile dans un écrou fixé au collier et dont l'extrémité vient buter contre la manette du siphon ; on peut régler la vis de telle sorte que, sans surveillance, on obtienne un courant régulier de gaz. Le collier doit être large, de manière à pouvoir l'adapter sur tous les siphons, dont les cols ont des diamètres fort différents.

La dissolution d'acide sulfureux doit être faite dans de l'eau bouillie puis conservée dans des flacons bien bouchés et exactement remplis si on veut éviter son oxydation. On s'assure de l'absence d'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum auquel on ajoute de l'acide chlorhydrique, qui dissout le sulfite de baryte mais non le sulfate.

Acide oxalique. — On purifie l'acide du commerce en le dissolvant dans l'eau chaude, puis laissant refroidir, et séparant les premiers cristaux formés, qui peuvent renfermer de l'oxalate de potasse. L'acide ainsi purifié, chauffé dans un vase de platine, ne doit pas donner de résidu ; s'il noircissait,

cela indiquerait la présence de matières organiques ; enfin, il ne doit contenir ni sulfates ni chlorures.

Acide hypochloreux. — Il sert en particulier pour oxyder des sulfures, et se prépare par le procédé de Pelouze, en attaquant l'oxyde de mercure précipité, par le chlore. Quelques précautions sont nécessaires si l'on veut obtenir un rendement satisfaisant ; l'oxyde précipité doit être lavé, puis séché vers 250 degrés, température qu'il faut atteindre, mais qu'il ne faut guère dépasser, afin que l'attaque ne soit ni trop lente ni trop rapide. L'oxyde ainsi desséché est mélangé avec de la ponce et introduit dans des tubes de 1 mètre de long sur 2 centimètres environ de diamètre, qu'on place horizontalement dans une cuve de zinc remplie d'eau à une température convenable. On fait arriver dans un des tubes un courant de chlore qui attaque l'oxyde de proche en proche; si la réaction marche trop rapidement, on refroidit l'appareil avec de l'eau froide ; si elle est trop lente, on enlève de l'eau de manière à découvrir le tube et à le laisser s'échauffer. On condense dans de l'eau l'acide hypochloreux qui se dégage. Comme l'appareil comporte plusieurs tubes, il peut fonctionner d'une manière continue; on régénère facilement l'oxyde de l'oxychlorure, en reprenant celui-ci par l'acide chlorhydrique chaud et traitant la liqueur par de la potasse en excès.

RÉACTIFS BASIQUES

Potasse. — La potasse est un des réactifs les plus difficiles à obtenir purs. Elle renferme presque toujours des carbonates, et souvent de l'alumine et de la silice, dont il est difficile de constater la présence, enfin des sulfates et des chlorures, que l'on reconnaît par les procédés ordinaires après neutralisation de l'alcali. Pour enlever à une dissolution de potasse le carbonate qu'elle contient toujours, il suffit de la conserver dans des flacons bouchés contenant de la chaux pure, celle-ci étant insoluble dans une dissolution concentrée de potasse. Nous indiquerons à l'article *Analyse volumétrique* (p. 433) un procédé dû à Wöhler pour obtenir de la potasse pure en dissolution. On doit la conserver dans des flacons de verre vert, qu'elle attaque moins que le verre blanc.

Soude. — La soude peut se préparer comme la potasse : elle contient en général les mêmes impuretés, dont on la débarrasse de la même manière.

Ammoniaque. — Elle doit être incolore, se volatiliser sans résidu, et ne contenir ni carbonate, ni sulfate, ni chlorure. La présence du premier se reconnaît facilement au moyen du chlorure de calcium, qui ne donne aucun précipité dans l'ammoniaque pure; celle des seconds, après neutralisation par l'acide nitrique, se reconnaît au moyen de dissolutions de baryte et d'argent. Elle contient quelquefois un peu de cuivre, dont un courant d'hydrogène sulfuré trahit la présence.

L'ammoniaque pure du commerce renferme fréquemment des ammoniaques

composées qui lui communiquent une odeur particulièrement désagréable. Leur présence doit être évitée, et l'on y arrive toujours en préparant l'ammoniaque au moyen de la chaux et du chlorhydrate d'ammoniaque.

Chaux. — On obtient habituellement la chaux par calcination du marbre blanc, préalablement lavé pour le débarrasser des parties solubles; si l'on veut obtenir un produit absolument pur, il convient, comme l'a indiqué H. Deville, de dissoudre d'abord le marbre dans de l'acide nitrique, d'évaporer le nitrate obtenu à sec jusqu'à en décomposer un peu, puis de reprendre par l'eau distillée, faire bouillir quelques instants et filtrer dans du carbonate d'ammoniaque concentré en excès; on obtient ainsi un précipité de carbonate de chaux qui, calciné, perd exactement 44 p. 100 de son poids en donnant de la chaux pure.

Baryte et Strontiane. — Elles s'obtiennent par la calcination de leurs nitrates, effectuée dans des cornues de porcelaine qu'on brise après refroidissement pour en extraire le résidu; comme la masse se boursoufle beaucoup, il faut prendre des cornues relativement volumineuses pour décomposer une petite quantité de nitrate, de telle sorte que ce procédé est toujours assez coûteux.

RÉACTIFS SALINS

Les réactifs salins qu'on utilise sont extrêmement nombreux, et entreprendre de les passer en revue serait s'astreindre à examiner presque tous les sels. On devra toujours donner la préférence au réactif le plus facile à obtenir pur et employer, comme nous l'avons déjà dit, les sels volatils plutôt que des sels fixes. Ces derniers présentent parfois l'inconvénient, qu'il est extrêmement difficile, sinon impossible, d'y déceler la présence de certaines impuretés. Ainsi le carbonate de soude peut contenir de la chaux sans qu'il soit possible d'en reconnaître la présence, parce qu'il peut empêcher la précipitation de cette base par l'acide oxalique.

Sulfures alcalins. — On les prépare en saturant d'hydrogène sulfuré, bien lavé, une certaine quantité de dissolution de potasse, de soude, d'ammoniaque, ce qui donne un sulfhydrate de sulfure, puis ajoutant une quantité d'alcali égale à celle que l'on a primitivement employée.

Chlorhydrate d'ammoniaque. — Le produit commercial provient soit des eaux vannes des vidanges, soit des eaux d'épuration du gaz. Le sel pur doit être parfaitement blanc et ne pas avoir d'odeur désagréable, qui annonce presque toujours la présence de matières organiques, dont on constate facilement la présence en chauffant quelques grammes du chlorhydrate à essayer à une chaleur modérée sur une lame de platine: la matière ne tarde pas à prendre une teinte plus ou moins grisâtre. Il doit en outre, par la calcination, disparaître sans laisser de résidu.

Le sel ammoniac renferme fréquemment aussi des traces de fer dont on constate la présence en ajoutant à sa dissolution du sulfocyanure de potassium qui lui communique une teinte rouge caractéristique.

Chlorure de baryum. — On prépare facilement ce chlorure pur au moyen de celui qu'on trouve dans le commerce, en le précipitant de sa dissolution aqueuse par de l'acide chlorhydrique concentré. Grâce d'une part à la chaleur dégagée par l'acide chlorhydrique anhydre en s'unissant à l'eau, chaleur d'hydratation qui est plus considérable que la chaleur de dissolution du chlorure, grâce d'autre part à la différence de solubilité du chlorure de baryum et des chlorures de calcium et de strontium avec lesquels il pourrait se trouver mélangé, le chlorure de baryum se précipite seul. On recueille le produit ainsi obtenu, on le rassemble sur un entonnoir et on le lave avec un peu d'acide chlorhydrique pur : il reste alors une matière qui, après avoir été séchée, ne contient ni chaux ni strontiane. On s'assure d'ailleurs qu'une solution de ce chlorure précipitée par de l'acide sulfurique en excès, laisse une liqueur qui s'évapore sans résidu.

Iodure de potassium. — Il renferme quelquefois un peu d'iodate de potasse dont on reconnaît facilement la présence en ajoutant à la dissolution une goutte d'acide sulfureux et de l'empois d'amidon. La moindre trace d'iode provenant de la réduction de l'iodate fera bleuir ce dernier.

Cyanure de potassium. — Le cyanure fondu blanc renferme toujours du cyanate de potasse provenant de l'action de l'oxygène lors de la fusion. La réaction :

$$\mathrm{K\,Cy + 2\,O = Cy\,O,\,KO} + 72{,}0$$

est en effet exothermique, et comme elle l'est davantage que la suivante :

$$\mathrm{KC^2Az + 5\,O = KO,CO^2 + CO^2 + Az} + [138{,}9 + 48{,}5 - 30{,}3], \qquad [+157{,}3]$$

qui correspond seulement à 31,4 calories par équivalent d'oxygène entré en combinaison, tandis qu'avec la première on a 36,0, le cyanate se forme le premier.

Au contraire, en dissolution, le cyanate se décompose en donnant de l'ammoniaque et du carbonate de potasse avec dégagement de chaleur :

$$\mathrm{C^2AzO,KO_{diss.} + 4HO = 2CO^2,KO,HO_{diss.} + AzH^3_{diss.}} + [127{,}5 + 21{,}0 - 96{,}8 - 4.34{,}5], \quad [+3{,}7]$$

on ne trouve donc pas de cyanate dans une dissolution exposée à l'air, mais celle-ci renferme une notable quantité de carbonate de potasse.

On conserve le cyanure de potassium solide et on ne le met en dissolution qu'au moment de l'employer. Il ne doit renfermer ni silice ni sulfure de potassium, c'est-à-dire que sa dissolution traitée par l'acide chlorhydrique doit, après évaporation, donner un produit entièrement soluble dans l'eau, et qu'elle doit précipiter en blanc les sels de plomb.

Ferrocyanure de potassium. — Ce sel peut contenir du sulfate de potasse dont on constate la présence avec un sel de baryte. On l'en sépare par des cristallisations successives.

Sulfate de magnésie. — On le purifie par cristallisation. Il doit avoir une réaction neutre, et ne précipiter ni par l'ammoniaque, ni par les sulfure, carbonate ou oxalate ammoniacaux, après addition préalable de chlorhydrate d'ammoniaque.

Sulfate de protoxyde de fer. — Nous indiquerons sa préparation à l'occasion de l'analyse volumétrique.

Carbonate de potasse. — Ses impuretés les plus habituelles sont du sulfate de potasse et du chlorure de potassium qu'on reconnaît, après neutralisation par l'acide nitrique, au moyen d'un sel de baryte et de nitrate d'argent. Sa dissolution ne devra renfermer ni fer, ni silice; le premier se reconnaîtra facilement avec le sulfocyanure de potassium ; quant à la seconde, on constatera son absence en évaporant à sec le produit de l'attaque d'une certaine quantité du carbonate par l'acide chlorhydrique. Le sel pur donnera un résidu complètement soluble dans l'eau.

Carbonate de soude. — Ses impuretés sont les mêmes que celles du carbonate de potasse.

Carbonate d'ammoniaque. — Il doit être volatil sans résidu; après neutralisation par l'acide nitrique, il ne doit précipiter ni la baryte, ni les sels d'argent.

Carbonate de chaux. — Sa préparation est indiquée plus haut. (Voir *Chaux.*)

Oxalate d'ammoniaque. — L'oxalate pur est volatil sans résidu; sa dissolution ne donne rien avec l'hydrogène sulfuré ou le sulfhydrate d'ammoniaque.

Les autres réactifs sont d'un usage moins fréquent; on les purifie en général par cristallisation, car ce sont, pour la plupart, des sels qui cristallisent facilement. L'examen de leur mode de préparation permettra, en général, de soupçonner quelles impuretés ont pu s'introduire et il sera alors facile de les déceler.

DEUXIÈME PARTIE

MATIÈRES MÉTALLIQUES

CHAPITRE PREMIER

MÉTAUX INDUSTRIELS

MÉTAUX ALCALINS

Le potassium et le sodium industriels sont très sensiblement purs : tout au plus pourraient-ils contenir un peu de charbon. Pour analyser un de ces métaux, on en dissout un poids déterminé dans de l'alcool absolu en excès ; après plusieurs heures on décante le liquide clair, de manière à isoler la substance non dissoute, s'il y en a ; on la reprend plusieurs fois de suite par de l'alcool absolu en excès ; cela fait, on dessèche dans une capsule, on reprend par l'eau et on répète avec ce liquide les mêmes opérations qu'avec l'alcool, de façon à éliminer la petite quantité d'alcali qui pourrait rester mélangée à la matière insoluble; finalement on évapore à sec et on pèse.

MAGNÉSIUM

Le magnésium industriel peut contenir de la silice, du silicium, un peu de charbon, enfin du fer et quelquefois un peu d'aluminium.

Pour isoler ces impuretés, on dissout le métal dans de l'acide chlorhydrique étendu, puis on évapore à sec. En reprenant par de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, on sépare sur un filtre la silice insoluble qu'on lave jusqu'à ce que les eaux de lavage ne troublent plus le nitrate d'argent. Ce résultat obtenu, on dessèche le filtre, on le calcine dans un creuset de platine, qu'on laisse refroidir après l'avoir muni de son couvercle dans un dessiccateur, la silice étant

une substance hygrométrique; enfin on pèse et on s'assure, par une nouvelle calcination effectuée avec les mêmes précautions, que le creuset a conservé le même poids.

On se débarrasse alors de la silice au moyen de l'acide fluorhydrique, on lave le résidu, on le sèche et on le pèse, on a alors tous les éléments nécessaires pour calculer la quantité de silicium. Dans la liqueur filtrée on recherchera le fer et l'aluminium par la méthode que nous indiquons plus loin, à propos de ce dernier métal.

Voici à titre d'exemple deux analyses de magnésium industriel :

	MAGNÉSIUM FRANÇAIS	MAGNÉSIUM ANGLAIS
Magnésium	92,357	96,381
Silicium	1,880	2,309
Aluminium	»	0,342
Fer	5,686	0,083
Charbon	0,091	0,120
	99,994	99,825

ZINC

Impuretés. — Le zinc du commerce renferme toujours du plomb, du silicium, du fer, de l'arsenic et du charbon, il peut contenir en outre du cadmium, de l'étain, du soufre, du cuivre, et même, quoique plus rarement, de l'argent et de l'antimoine. L'arsenic et le plomb sont les impuretés dont la présence est la plus importante à constater au point de vue des applications.

Arsenic. — Il se reconnaît et se dose au moyen de l'appareil de Marsh. On introduit 25 grammes de zinc grenaillé avec de l'eau dans le flacon de Marsh, et on élimine l'air au moyen d'un courant d'hydrogène pur, fourni par un appareil auxiliaire. Le tube de dégagement se termine par un tube de Will, contenant une solution de nitrate d'argent neutre, au vingtième. Le tube étant chauffé vers son milieu, on ajoute graduellement dans l'appareil de l'acide sulfurique bien exempt d'arsenic, de manière à déterminer une réaction assez lente pour mettre environ 3 heures à dissoudre le zinc; finalement on balaie l'appareil avec un nouveau courant d'hydrogène pur. Si l'opération n'a pas été menée trop rapidement, le nitrate d'argent reste limpide, et tout l'arsenic s'est déposé en un anneau, au delà de la partie chauffée.

L'appareil étant refroidi et le courant de gaz interrompu, on détache la portion du tube qui contient l'arsenic et on la pèse, puis on dissout le dépôt, on lave le tube, on le sèche et on le pèse de nouveau, on a ainsi avec une grande approximation le poids de l'arsenic contenu dans le zinc essayé. Si on jugeait, après dissolution de 25 grammes de zinc, que la quantité d'arsenic déposée soit trop faible pour être pesée, on recommencerait sur un poids plus considérable de métal.

Carbone. — La quantité de charbon est du même ordre de grandeur que celle de l'arsenic; comme il ne présente guère d'inconvénients on se dispense

souvent de le doser, mais si on voulait le faire, le meilleur moyen serait de brûler le zinc dans l'oxygène, et de recueillir les gaz pour y rechercher et y doser l'acide carbonique, en opérant comme dans une analyse organique.

Métaux. — Pour doser les métaux, on attaque dans un petit ballon 25 grammes de zinc par de l'acide nitrique étendu, le silicium et l'acide stannique échappent seuls à la dissolution : on verse dans un verre le contenu du ballon; on lave celui-ci à plusieurs reprises, on ajoute les eaux de lavage au liquide principal, qu'on laisse déposer et qu'on filtre; enfin le résidu est lavé avec de l'eau acidulée par l'acide nitrique. Le plus souvent le zinc ne renferme pas d'étain, et le poids du résidu donne celui du silicium, mais s'il y avait de l'acide stannique, il suffirait de traiter la matière obtenue par de l'acide chlorhydrique qui dissoudrait l'acide stannique et permettrait de le séparer du silicium.

La liqueur qui contient les métaux est traitée par du carbonate d'ammoniaque jusqu'à neutralisation, puis on la concentre et on ajoute au besoin un excès de nitrate d'ammoniaque; les oxydes de fer, plomb et arsenic qui y sont insolubles se séparent; on recueille sur un filtre le précipité obtenu, on le lave avec de l'eau ammoniacale, puis on le traite par une petite quantité d'acide sulfurique avec lequel on l'évapore à sec; on reprend enfin par de l'eau qui dissout le fer et l'arsenic, en laissant le sulfate de plomb qu'on calcine au petit rouge, dans un creuset de platine, de façon à le débarrasser de l'eau et de l'acide sulfurique en excès. D'un autre côté la liqueur sulfurique, évaporée à sec, laisse un résidu qu'on calcine et qui est constitué par de l'oxyde de fer que l'on n'a plus qu'à peser. Ce dernier dosage n'est du reste exact que si la quantité d'arsenic est négligeable, autrement il faudrait, dans le produit de l'évaporation, séparer le fer de l'arsenic au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque.

Enfin la liqueur débarrassée du plomb, du fer et de l'arsenic et saturée de nitrate d'ammoniaque contient encore avec le zinc le cuivre et le cadmium; on précipite les deux derniers par l'hydrogène sulfuré, on fait bouillir, on laisse déposer, on décante pour séparer le mélange de sulfures, auquel on ajoute de l'acide sulfurique étendu de quatre à cinq fois son volume d'eau, puis on fait bouillir de nouveau; le sulfure de cadmium se dissout et en filtrant la liqueur le sulfure de cuivre non attaqué reste sur le filtre. On le lave avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, on le sèche à l'air, ce qui l'oxyde toujours partiellement, enfin on le chauffe avec un excès de soufre, dans un creuset de porcelaine fermé, ce qui le transforme complètement en sous-sulfure Cu^2S. Dans la liqueur filtrée on précipite le cadmium à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré, on lave et on pèse ce sulfure après dessiccation à 100 degrés dans un creuset fermé.

Voici les résultats d'analyse de quelques échantillons de zinc commercial:

	SILÉSIE	AMÉRIQUE
Zinc	97,471	99,982
Plomb	2,293	»
Cadmium	traces	»
Fer	0,136	0,018
	100,00	100,00

FER

En raison de son importance, l'analyse du fer et des substances qui en dérivent, fontes et aciers, sera examinée dans un chapitre spécial (p. 97).

NICKEL

Celui du commerce contient du cobalt, du fer, du cuivre, de l'arsenic et du soufre; quelquefois, mais plus rarement, du silicium, de la silice et du charbon.

Pour l'analyser, on mélange de la limaille de nickel avec deux ou trois fois son poids de carbonate de soude et sept à huit fois son poids de soufre, dans un creuset de porcelaine vernie qu'on chauffe au rouge en le plaçant préalablement dans un creuset de terre au milieu de charbon pulvérisé. On obtient ainsi une substance fondue, se séparant en un culot qui contient les métaux à l'état de sulfures, et en une scorie qui renferme l'arsenic, également à l'état de sulfure. Après avoir séparé le culot, on le lave avec soin de façon à le débarrasser autant que possible de toute trace de scorie, et on se sert des eaux de lavage pour dissoudre les sulfures alcalins et le sulfure d'arsenic qui constituent celle-ci.

Traitement du culot. — On le dissout dans un mélange d'acides nitrique et chlorhydrique, et s'il se sépare du soufre, on filtre la liqueur qui contient des nitrates, des chlorures et des sulfates. On se débarrasse de l'acide sulfurique en ajoutant du nitrate de baryte à la liqueur bouillante, et filtrant; le liquide clair est ensuite évaporé à sec en présence d'acide azotique, de façon à chasser tout le chlore, puis le résidu repris par l'eau et le nitrate d'ammoniaque, qui laisse en général un résidu insoluble sur lequel nous reviendrons plus loin.

On dissout ainsi les nitrates de nickel, de cobalt et de cuivre, mais en introduisant du nitrate d'ammoniaque et du nitrate de baryte, dont il faut se débarrasser avant d'aller plus loin. On y parvient facilement en ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique, et faisant bouillir, pendant qu'un courant de chlore passe dans la liqueur dont il décompose entièrement les sels ammoniacaux. Enfin, après avoir ajouté de l'acide sulfurique, on évapore à sec; le résidu est calciné aux environs de 300 degrés est repris par de l'eau qui dissout le nickel, le cobalt et le cuivre, mais cette fois à l'état de sulfates, pendant que la baryte reste insoluble.

Cuivre. — Pour séparer les trois métaux que la liqueur tient en dissolution, on se base sur ce que le sulfocyanate cuivreux est seul insoluble; on commence donc par réduire le sel de cuivre au minimum, en acidulant la liqueur par l'acide chlorhydrique, et la chauffant au-dessous de 70 degrés pendant qu'on y fait passer un courant d'acide sulfureux. En même temps on y verse progressivement une dissolution très étendue de sulfocyanate d'ammoniaque. Au bout d'une demi-heure à une heure, la précipitation est complète, et une goutte de sulfocyanate

d'ammoniaque ne donne plus de précipité. On cesse alors de chauffer, on laisse déposer et on décante la liqueur pour la remplacer par de l'eau, puis après une nouvelle décantation, le sulfocyanate cuivreux est jeté sur un filtre et lavé. Il faut avoir soin que le précipité remplisse à peine la moitié du filtre à cause de sa tendance à passer par-dessus les bords, et le laver avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique étendu jusqu'à ce que le liquide qui passe ne se colore plus en rouge par le sulfocyanate d'ammoniaque.

On pourrait à la rigueur, à la condition d'opérer sur un filtre taré, conclure immédiatement le poids du cuivre de celui du sulfocyanate qui contient exactement 52,3 p. 100 de métal; ici l'emploi d'un filtre taré est plus mauvais encore qu'ailleurs, car on ne peut pas songer à le sécher dans l'étuve de Gay-Lussac, puisque le sulfocyanate se décompose aux environs de 75 degrés, et il faudrait alors employer l'étuve de d'Arsonval. Le mieux à faire est de détacher le précipité du filtre après dessiccation à la température ordinaire, de brûler le papier et d'en réunir les cendres au sulfocyanate, puis d'introduire le tout avec un égal volume de soufre dans un creuset de porcelaine taré et couvert. On chauffe progressivement jusqu'au rouge sombre et même un peu au-dessus, on maintient cette température pendant huit à dix minutes, puis on laisse refroidir et on pèse le cuivre à l'état de sous-sulfure Cu^2S.

Nickel, cobalt. — Reste la liqueur qui renferme le nickel et le cobalt. Pour en séparer les deux métaux, on la neutralise par l'hydrate de potasse après l'avoir réduite par évaporation à un petit volume, puis on ajoute un excès d'une dissolution concentrée d'azotite de potasse qui donne avec le cobalt un composé de peroxyde de cobalt (azotite double de cobalt et de potasse) insoluble dans l'azotite de potasse concentré; seulement, comme l'azotite de potasse contient presque toujours de la potasse libre, il faut ajouter à la liqueur de l'acide acétique. On laisse déposer pendant un ou deux jours, le précipité se rassemblant très lentement, puis on le dépose sur un filtre, et la liqueur qui passe est essayée avec de l'azotite de potasse et de l'acide acétique de façon à s'assurer que la première précipitation était complète, cas auquel il ne reste plus qu'à laver le précipité avec une dissolution de chlorure ou de sulfate de potasse.

Comme on ne connaît pas exactement la composition du précipité de cobalt, il est impossible de s'en servir pour déterminer la quantité de métal; on le dissout donc dans l'acide chlorhydrique, et le chlorure desséché et placé dans une nacelle est introduit dans un tube de verre où on le réduit par l'hydrogène, au rouge vif; la matière calcinée est traitée par l'eau, puis on filtre pour séparer le cobalt métallique, qui est de nouveau calciné dans l'hydrogène. On pèse après refroidissement le cobalt métallique obtenu.

La liqueur qui contient le nickel est traitée à l'ébullition par un excès de potasse, on la décante après refroidissement, puis on ajoute de l'eau et on chauffe à deux ou trois reprises, car il est difficile de débarrasser l'oxyde des dernières traces d'alcali. Enfin on dépose cet oxyde sur un filtre, on le lave à l'eau chaude, on le sèche et on le calcine fortement dans une capsule de platine, il reste du protoxyde de nickel inoxydable dans ces conditions et qu'on n'a plus qu'à peser.

Silice, charbon. — Le résidu insoluble dans le nitrate d'ammoniaque peut renfermer de la silice, du charbon, de l'alumine et de l'oxyde de fer. Si après l'avoir lavé on le traite par l'acide nitrique étendu et chaud pendant un temps assez long, l'alumine et l'oxyde de fer se dissolvent, et on les dose par la méthode que nous indiquerons (p. 58). On sépare ainsi de la silice, qui est blanche si elle est pure, plus ou moins colorée si elle contient du charbon; dans le premier cas on la pèse après calcination, dans le second on fait tomber le mélange encore humide dans une nacelle de platine qu'on place dans un tube de verre horizontal, de manière à effectuer la dessiccation dans l'hydrogène sec; on laisse refroidir dans ce gaz et on pèse. Ensuite on replace la nacelle dans le tube, on la chauffe au rouge dans un courant d'oxygène de manière à brûler le charbon, on laisse refroidir et on pèse de nouveau. La différence des deux poids trouvés représente celui du charbon, et si en outre la nacelle a été préalablement tarée, on a en même temps le poids de la silice.

Traitement de la scorie. — *Arsenic.* — Pour déterminer l'arsenic, on ajoute de l'acide chlorhydrique à la liqueur qui le contient, de manière à saturer tous les sulfures alcalins. Il se précipite du soufre et du sulfure d'arsenic qu'on rassemble en faisant bouillir la liqueur. Après refroidissement, on décante pour se débarrasser du sel marin et de l'acide chlorhydrique en excès, on lave et on décante de nouveau. On verse alors sur le précipité un peu d'eau régale, et au besoin de l'acide hypochloreux, de manière à obtenir sa dissolution complète; on étend la solution avec de l'eau chargée d'ammoniaque et de chlorhydrate d'ammoniaque, puis on y verse une liqueur magnésienne qui précipite tout l'arsenic à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien ; celui-ci exige de 12 à 24 heures pour se déposer complètement; on le décante, on le sèche à 100 degrés, ce qui amène le précipité à la composition

$$2MgO, AzH^4O, AsO^5, HO$$

et on pèse.

Soufre. — Enfin, pour doser le soufre, on opère sur une prise spéciale d'échantillon, que l'on dissout dans l'acide nitrique en excès, et dans la liqueur filtrée on précipite l'acide sulfurique par le nitrate de baryte.

Le tableau ci-dessous donne d'après Rivot, la composition de quelques nickels commerciaux :

	SUÈDE		ALLEMAGNE		STYRIE		NICKEL EN CUBES	
Nickel. . .	60,40	74,40	79,10	92,70	88,98	88,40	94,00	87,30
Cobalt. . .	traces	traces	15,20	2,40	6,75	7,00	»	»
Fer. . . .	4,00	2,00	3,10	1,70	0,92	0,82	1,94	2,00
Cuivre. . .	34,60	22,00	0,50	0,70	1,80	1,91	»	6,60
Arsenic . .	traces	0,70	0,60	0,50	0,80	0,64	1,00	»
Soufre. . .	0,02	0,06	»	0,15	»	»	»	»
Silicium. .	0,10	traces	»	»	»	»	»	»
Silice . . .	»	»	1,00	traces	»	»	3,00	»
Charbon. .	0,15	1,00	0,10	»	»	1,03	»	»

ALUMINIUM

MÉTHODE DE H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — L'aluminium du commerce peut contenir, suivant le procédé qui a servi à le préparer, les impuretés suivantes :

Silicium.	Chlore.
Fer.	Fluor.
Sodium.	

Ce sont le silicium et le fer qui se rencontrent le plus souvent en quantité notable. A ce point de vue et jusqu'à nouvel ordre, l'aluminium préparé par le procédé Deville, tel qu'il est pratiqué en France, présente une supériorité marquée sur l'aluminium électrolytique.

Silicium. — Pour analyser un aluminium, on l'attaque par de l'acide chlorhydrique pur, et on évapore à sec dans une capsule de platine, de manière à rendre la silice insoluble. On reprend par l'eau et on filtre. On sépare ainsi un résidu qui contient un mélange de silicium et de silice; on le lave à l'eau acidulée, on sèche le filtre, puis on le calcine avec son contenu dans un creuset de platine fermé, après l'avoir légèrement mouillé avec de l'ammoniaque, de manière à transformer en silice le protoxyde de silicium que peut contenir la matière. Après avoir été pesée, celle-ci est traitée par de l'acide fluorhydrique étendu, qui transforme la silice en fluorure et laisse du silicium, qu'il est alors possible de laver, de sécher et de peser. Des deux poids trouvés on déduit celui du silicium de la matière essayée.

Métaux. — Dans la liqueur de laquelle on a séparé le silicium et la silice, et qui contient l'aluminium avec toutes les autres impuretés, on ajoute un grand excès d'acide nitrique et on évapore dans une capsule de porcelaine recouverte d'un entonnoir, on transporte la liqueur concentrée dans une capsule de platine et on évapore à sec, la capsule étant couverte, jusqu'à ce qu'il se dégage d'abondantes vapeurs nitreuses. Après refroidissement, on mouille le résidu avec une dissolution de nitrate d'ammoniaque additionnée d'ammoniaque, on chauffe jusqu'à ce que toute odeur ammoniacale ait disparu et on reprend par l'eau. L'alumine et l'oxyde de fer restent insolubles et on les sépare par décantation et filtration. Quant à la liqueur, qui contient le sodium, on lui ajoute une goutte d'oxalate d'ammoniaque qui, parfois, sépare une trace de chaux provenant de cryolithe que le métal peut contenir, puis on l'évapore dans une capsule de platine. Quand l'eau est chassée, on calcine entre 200 et 300 degrés, de manière à détruire le nitrate d'ammoniaque, et finalement le nitrate de soude reste seul ; on le transforme en carbonate en le mouillant avec quelques gouttes d'eau sur lesquelles on met quelques cristaux d'acide oxalique, séchant, puis calcinant. Le résidu est repris par l'eau, filtré s'il renferme des traces de charbon

provenant d'une impureté de l'acide oxalique, enfin traité par de l'acide chlorhydrique, évaporé à sec et pesé après calcination à 200 degrés.

Cette recherche du sodium avait un intérêt considérable à l'origine de la fabrication : l'aluminium en contenait fréquemment assez pour qu'au bout d'un temps très court sa surface soit complètement piquée, mais depuis lors on a complètement évité cet inconvénient.

Le résidu insoluble dans le nitrate d'ammoniaque contient l'alumine et l'oxyde de fer. Pour les séparer, on porte ce résidu au rouge dans la capsule de platine qui le contient, de manière à se débarrasser du nitrate d'ammoniaque, puis on l'introduit dans une nacelle de platine tarée qu'on place dans un tube de porcelaine, pour la chauffer au rouge dans un courant d'hydrogène. Quand tout l'oxyde de fer est réduit, on remplace l'hydrogène par de l'acide chlorhydrique gazeux qui élimine le fer à l'état de protochlorure volatil; enfin on substitue de l'hydrogène à l'acide chlorhydrique et on laisse refroidir. La nacelle pesée de nouveau donne par différence le poids de sesquioxyde de fer qui était mélangé à l'alumine, et le poids de cette dernière fournit la quantité d'aluminium contenue dans l'échantillon de métal impur.

Chlore et fluor. — Il y a lieu de rechercher encore le chlore et le fluor; la présence du sodium, constatée comme nous l'avons dit plus haut, est en général l'indice de l'existence d'un de ces deux éléments ou de tous les deux à la fois, le sodium existant rarement dans l'aluminium à l'état de liberté.

Pour doser le chlore, on dissout 1 à 2 grammes de métal dans de la soude caustique pure; on sature par l'acide nitrique dont on ne doit mettre qu'un très léger excès, on filtre et dans la liqueur on précipite le chlore par le nitrate d'argent. Le chlorure d'argent obtenu est traité et pesé avec les précautions habituelles.

Pour le fluor, le procédé de dissolution est le même, mais il faut ajouter le moins de soude possible, la saturer à peu près complètement par l'acide sulfurique pur, mais en ayant soin de conserver toujours une réaction alcaline, de manière à ce qu'en concentrant dans un creuset de platine il n'y ait aucune perte de fluor. Ce n'est que lorsque la matière est sèche qu'on l'arrose avec de l'acide sulfurique en excès; on chauffe alors le creuset après l'avoir recouvert d'une lame de verre vernie sur la face qui regarde l'intérieur du creuset, et sur laquelle on a mis le verre à nu en y traçant quelques traits. Si la substance contient du fluor, les traits seront dépolis et il sera facile de le constater ultérieurement en dissolvant le vernis dans l'alcool.

Ci-dessous quelques analyses d'aluminium de différentes provenances :

	DE LA CRYOLITHE (1856)	MORIN	SALYNDRES
Aluminium	94,8	97,20	99,3
Silicium	4,4	0,20	0,3
Fer	0,8	2,40	0,5
Cuivre	»	»	»
Plomb	»	traces	»
Sodium	»	»	»
	100,0	99,80	100,0

ÉTAIN

L'étain du commerce est presque pur : celui de Banca en renferme 99,9 p. 100, et l'étain anglais est presque aussi riche. Toutefois, comme certains produits allemands et américains renferment jusqu'à 5 à 6 p. 100 d'impuretés, parmi lesquelles de l'arsenic, on conçoit l'intérêt qui s'attache à l'analyse de ce métal.

Les corps qu'on y recherche sont : le plomb, le fer, le cuivre, l'antimoine et l'arsenic.

Analyse. — *Plomb, cuivre, fer.* — Le métal étant réduit en copeaux fins, on les introduit dans un petit ballon à fond plat, avec de l'acide azotique concentré et pur. L'attaque terminée, le liquide est décanté dans une capsule, le ballon lavé, et les eaux de lavage réunies au liquide principal qu'on évapore pour chasser la majeure partie de l'acide ; on neutralise alors par l'ammoniaque, et l'on ajoute un grand excès de sulfhydrate d'ammoniaque avec lequel on laisse la matière digérer en vase clos pendant quelques heures. Tous les métaux passent à l'état de sulfures : ceux d'étain, d'antimoine et d'arsenic se dissolvent; ceux de plomb, de cuivre et de fer restent comme résidu. On les sépare par filtration, on lave avec de l'eau chargée de sulfhydrate d'ammoniaque qu'on ajoute à la liqueur filtrée, puis finalement avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré. Le lavage terminé, on verse sur le filtre de l'eau acidulée par l'acide sulfurique qui dissout le cuivre et le fer, en laissant le sulfate de plomb, on sèche le filtre, on en détache ce sulfate, on brûle le filtre à part, on humecte la cendre avec un peu d'acide nitrique et d'acide sulfurique, finalement on calcine au rouge sombre dans un creuset de platine le sulfate de plomb avant de le peser.

Dans la liqueur qui contient le cuivre et le fer, on sépare le cuivre par l'hydrogène sulfuré; on traite le sulfure par le procédé de Rivot, que nous avons indiqué à propos du nickel, et dans la liqueur débarrassée d'hydrogène sulfuré on précipite le fer par l'ammoniaque.

Arsenic. — Il reste maintenant à séparer l'étain, l'arsenic et l'antimoine, dans la liqueur où ces métaux sont dissous dans le sulfhydrate d'ammoniaque. A cet effet, on la traite par de l'acide chlorhydrique concentré, qui détruit le sulfhydrate, et dissout les sulfures d'étain et d'antimoine en laissant celui d'arsenic. Si ce dernier est en quantité notable, on le traite comme nous avons dit à propos du nickel métallique et on le dose à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien ; dans le cas contraire, on le redissout dans l'eau régale, et après évaporation presque à sec on l'introduit dans un appareil de Marsh, comme il a été dit à propos du zinc. Si l'étain est arsénifère, il sera d'ailleurs bon de faire une recherche spéciale de l'arsenic.

Séparation de l'étain et de l'antimoine. — La séparation de l'étain et de

l'antimoine, très aisée par la méthode électrolytique, est très difficile par les autres procédés; le mieux à faire est d'évaporer à sec la liqueur qui les contient en présence d'acide nitrique. On obtient ainsi des oxydes qu'on chauffe d'abord un peu au-dessous du rouge, puis le résidu de la calcination est fondu dans un creuset d'argent, avec sept ou huit fois son poids d'hydrate de soude et le mélange est maintenu au rouge pendant quelque temps. La substance refroidie est reprise par de l'eau qui la détache du creuset, on nettoie celui-ci complètement et on réunit les eaux de lavage à l'eau dans laquelle trempe la substance fondue qu'on laisse en digestion jusqu'à désagrégation complète. On ajoute alors de l'alcool, de manière à en avoir à peu près le tiers de la quantité d'eau : le stannate de soude reste dissous, tandis que l'antimoniate se dépose totalement. On filtre et on lave l'antimoniate avec de l'eau alcoolisée plus fortement que la précédente, et contenant les deux liquides à parties égales; le lavage est terminé quand le liquide filtré ne précipite plus par l'hydrogène sulfuré. L'antimoniate de soude ne peut pas servir à donner avec certitude le poids de l'antimoine, car il retient toujours du carbonate de soude; il est préférable de le redissoudre sur le filtre même avec un mélange d'acides chlorhydrique et tartrique, et, pour employer le moins possible de ce mélange, on fixe l'entonnoir par un bouchon sur un flacon, de manière à ralentir la filtration; il va sans dire que le filtre est soigneusement lavé après dissolution, de manière à enlever toute trace d'antimoine. Celui-ci est précipité dans la liqueur filtrée par l'hydrogène sulfuré, et le précipité obtenu traité comme nous le verrons à propos de l'antimoine (p. 131).

Quant à l'étain, on le dose à l'état d'acide stannique. A cet effet, on évapore au bain-marie la dissolution de stannate de soude pour chasser l'alcool, puis on ajoute un excès d'acide nitrique et l'on amène doucement à sec. La masse, traitée par de l'eau aiguisée d'acide nitrique, laisse du bioxyde d'étain pur, qu'on jette sur un filtre où on termine le lavage. Après dessiccation, on détache l'oxyde qu'on fait tomber dans un creuset de porcelaine, et on opère à part la combustion, puis l'incinération du filtre; on humecte les cendres au moyen d'une goutte d'acide nitrique et on chauffe jusqu'au rouge : de cette manière on est sûr de faire passer à l'état de bioxyde l'étain que le charbon du filtre aurait pu avoir réduit. On mélange le résidu à la matière principale et on calcine le tout avant d'en faire la pesée.

Essai. — Pour essayer le métal, les marchands d'étain le fondent, et examinent l'aspect que présente la surface au moment où il se solidifie. L'étain le plus pur est le plus blanc et celui qui présente à sa surface le moins de traces de cristallisation. Si au contraire la surface est mate et se recouvre de ramifications cristallines, il contient certainement des métaux étrangers.

Pour rechercher ceux-ci, on dissout 50 grammes de métal grenaillé dans 400 c. c. d'acide chlorhydrique concentré et froid, qui dissout l'étain, le zinc, le fer et le plomb, tandis que le cuivre, le bismuth, l'antimoine et l'arsenic demeurent insolubles; une partie de ce dernier disparaît cependant à l'état d'hydrogène arsénié. Le résidu insoluble est séparé, lavé, puis redissous dans l'acide nitrique.

On a ainsi deux liqueurs, l'une chlorhydrique, l'autre nitrique dans laquelle on recherche les différents métaux, mais souvent on se contente de doser le plomb. A cet effet, on dissout un demi-gramme de métal dans de l'acide nitrique étendu de son volume d'eau et bouillant, on évapore à sec et on reprend par l'eau. La liqueur filtrée est alors additionnée d'iodure de potassium qui la colore en jaune si le métal contenait plus d'un dix-millième de plomb.

La composition des principaux étains du commerce est la suivante :

	BANCA	CORNOUAILLES	SAXE	BOHÊME	PÉROU
Étain.	99,961	98,64	98,11	97,05	95,65
Fer.	0,014	traces	0,71	0,03	0,07
Plomb.	0,014	1,20	»	»	1,93
Cuivre	0,006	1,16	»	2,32	traces
Arsenic.	»	»	0,90	»	»
Antimoine.	»	»	»	»	2,34

BISMUTH

Impuretés. — Le bismuth industriel est rarement pur ; il renferme souvent de l'antimoine, de l'arsenic, du soufre et des métaux, tels que : le cuivre, le plomb, le fer, l'argent et le nickel.

Soufre. — Le soufre se dose sur un échantillon particulier en le dissolvant dans l'acide azotique et précipitant l'acide sulfurique formé par un sel de baryum.

Pour doser les autres éléments, on opère de deux manières différentes suivant qu'il y a ou non de l'arsenic et de l'antimoine :

1° Bismuth non arsénifère. — En l'absence d'arsenic on fait passer dans la solution azotique un courant d'hydrogène sulfuré ; tous les sulfures se précipitent excepté ceux de fer et de nickel qu'on recherchera dans la liqueur. On rassemble le précipité sur un filtre, on le sèche à 100 degrés, on le pèse, puis on introduit dans un tube à boules taré tout ce qu'on en peut détacher ; on dessèche de nouveau le filtre à 100 degrés pour le peser ensuite, on sait ainsi quel poids de substance a été introduit dans le tube à boules. Cela fait on dirige dans ce dernier un courant de chlore qui décompose les sulfures métalliques ; le chlorure de bismuth qui seul est volatil, passe dans le récipient qui renferme de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique, et là il se précipite sous la forme d'oxychlorure insoluble, qu'on jette sur un filtre taré et qu'on lave à l'eau distillée jusqu'à ce que le liquide qui passe ne soit plus acide au tournesol. On pèse après dessiccation à 100 degrés, ce qui donne le poids de l'oxychlorure (Bi^2OCl^2) et par suite celui du bismuth, ou, si on le préfère, on transforme le précipité en bismuth métallique en le réduisant par le cyanure de potassium.

Les chlorures restés dans le tube à boules sont traités par de l'acide chlorhydrique bouillant, ce qui permet de séparer le chlorure d'argent qu'on lave et qu'on pèse avec les précautions ordinaires. La liqueur filtrée est évaporée

presque à sec en présence d'acide sulfurique, puis reprise par de l'eau aiguisée par le même acide. Le sulfate de plomb reste insoluble et se sépare ainsi, tandis que dans la liqueur le cuivre est dosé à l'état de sulfure, comme nous l'avons dit déjà.

Reste la dissolution qui contient ou peut contenir du fer et du nickel : on la neutralise par du carbonate de soude, puis on ajoute de l'acétate de soude et on fait bouillir ; l'oxyde de fer se précipite presque complètement exempt d'oxyde de nickel. On filtre et on lave le précipité avec de l'eau chargée d'acétate de soude, puis on le redissout dans de l'acide chlorydrique, d'où on le sépare à nouveau par l'ammoniaque ; on le débarrasse ainsi de la petite quantité de soude qu'il retenait d'abord.

2° Bismuth arsénifère. — En présence d'arsenic, on évapore à siccité au bain-marie la solution azotique, et on fond le résidu dans un creuset de porcelaine avec un mélange de trois parties de carbonate de soude et autant d'azotate de potasse. L'arsenic se trouve dans la liqueur qu'on obtient en reprenant la masse fondue par l'eau, et on le précipite à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien. Si le métal contenait de l'antimoine on précipiterait préalablement l'antimoniate de soude par l'alcool (p. 60).

Pour obtenir l'antimoine, il faudrait opérer comme il a été dit (p. 59), c'est-à-dire précipiter les sulfures par l'hydrogène sulfuré, laisser ceux-ci en contact avec une dissolution de sulfhydrate d'ammoniaque en vase clos, de manière à redissoudre les sulfures d'antimoine et d'arsenic qu'on évaporerait ensuite en présence d'acide nitrique, puis continuer le traitement comme nous l'avons indiqué.

COMPOSITION DU BISMUTH DU COMMERCE

	SAXE	PÉROU
Bismuth	96,731	93,372
Antimoine	0,625	4,57
Arsenic	0,432	»
Cuivre	1,682	2,058
Soufre	0,530	»
	100,00	100,60

PLOMB

Impuretés. — Le plomb industriel peut contenir : du cuivre et du fer, de l'antimoine dont la présence peut n'avoir aucun inconvénient, de l'argent, toutes les galènes étant argentifères, enfin de l'arsenic et du soufre. Presque toujours ces impuretés sont en très petites quantités et le plomb marchand titre souvent plus de 99,5 de métal pur. Nous indiquerons comment on dose le soufre et l'argent, et seulement la recherche qualitative des autres métaux.

Soufre. — On dissout 20 à 30 grammes de plomb réduit en fragments aussi

petits que possible, dans de l'acide azotique étendu, on ajoute de l'acide tartrique et on fait bouillir ; il se forme un précipité blanc qui est du sulfate de plomb ; on filtre la liqueur et on traite le précipité comme on l'a déjà dit (p. 59). Du poids du sulfate de plomb on déduit celui du soufre.

Métaux. — Pour déceler la présence des métaux étrangers, on attaque encore une grande quantité de métal par l'acide nitrique, on traite le résidu blanc obtenu par du sulfhydrate d'ammoniaque qui dissout l'acide antimonique au cas où il en contiendrait, et dans la liqueur filtrée on sépare ensuite facilement l'antimoine à l'état de sulfure. Dans la solution privée de soufre et d'antimoine, on ajoute de l'acide sulfurique qui précipite le plomb seul.

Après séparation du sulfate de plomb, on ajoute de l'ammoniaque qui précipite le fer avec un peu de plomb. L'arsenic, le cuivre, le zinc restent dissous, et si la liqueur contient du cuivre elle est plus ou moins bleue. On en évapore une partie, puis on y verse de la liqueur magnésienne pour former de l'arséniate ammoniaco-magnésien qui exige comme on sait un long temps pour se rassembler. On vérifie le résultat obtenu en introduisant une partie de la liqueur arsenicale dans l'appareil de Marsh. Enfin, pour constater la présence du zinc, on précipite le cuivre et l'arsenic par l'hydrogène sulfuré, on sépare le précipité et on ajoute à la liqueur de l'ammoniaque et du sulfhydrate d'ammoniaque qui donnent un dépôt blanc de sulfure de zinc.

La détermination quantitative de ces métaux ne peut être effectuée que sur des quantités considérables de matière ; nous ne nous y arrêterons pas ici.

Argent. — Pour doser l'argent dans du plomb d'œuvre, on coupelle celui-ci, c'est-à-dire qu'on le chauffe dans un moufle de manière à l'oxyder, en opérant dans un vase formé de cendre d'os, de façon telle que la litharge produite s'imbibe dans la coupelle en entraînant avec elle les oxydes de cuivre, de fer, etc., et laissant finalement un petit bouton d'argent qu'on pèse.

La température du moufle doit être convenablement réglée si on veut éliminer tous les métaux étrangers et en même temps éviter toute perte d'argent. Pendant l'oxydation, il faut que les vapeurs qui se dégagent de la masse fondue s'élèvent un peu verticalement au-dessus de la coupelle pour se perdre ensuite latéralement. Si la température est trop haute, cette fumée monte verticalement ; si elle est trop basse, la vapeur rampe sur la coupelle sans s'élever. A la fin de l'opération les dernières parcelles d'oxyde de plomb se meuvent avec rapidité à la surface de l'argent qu'on maintient fondu en élevant la température ; elles s'irisent des couleurs des lames minces (phénomène de l'iris), puis, disparaissant brusquement, laissent apercevoir le bouton d'argent (phénomène de l'éclair). Il faut alors faire refroidir le bouton en approchant graduellement et avec grands soins la coupelle de l'ouverture du moufle. Si, en effet, on opère trop lentement, on perd de l'argent par volatilisation, tandis qu'un refroidissement trop rapide détermine le rochage du métal dont des parcelles peuvent être projetées au dehors.

Le dosage de l'argent par voie humide est ici impraticable, à moins de précautions toutes particulières. On peut en effet l'effectuer en attaquant un poids

connu de plomb par une quantité insuffisante d'acide nitrique pour tout dissoudre. On opère par exemple sur 250 grammes de plomb et on prend une quantité d'acide nitrique telle que, son action étant épuisée, il reste 10 grammes de métal non dissous. Comme le plomb précipite l'argent de ses dissolutions, il suffit de laisser digérer la liqueur avec le résidu pour que celui-ci contienne finalement tout l'argent des 250 grammes de plomb; il est alors possible d'y doser l'argent en ajoutant du chlorure de plomb à sa solution dans l'acide nitrique étendu.

Voici les résultats de quelques analyses de plomb :

	PLOMB BRUT DE FREYBERG			PLOMB AFFINÉ
Plomb.	97,56	96,69		99,57
Argent	0,45	0,53	Soufre. . . .	0,174
Cuivre	0,57	0,20		0,048
Fer.	0,07	0,06		0,084
Arsenic.		1,30		Traces.
Antimoine	1,52	9,71		0,108
	100,19	99,49		99,96

CUIVRE

Impuretés. — Les cuivres du commerce peuvent renfermer du fer, du soufre, du plomb, de l'argent, de l'arsenic et de l'antimoine, enfin de l'oxygène, qui se trouve en combinaison avec le cuivre sous forme d'oxydule et avec d'autres métaux sous forme d'arséniates et d'antimoniates. L'analyse complète est extrêmement délicate, et souvent il est indispensable de l'effectuer, certains des corps précédents introduits même en faible quantité dans le cuivre modifiant ses propriétés d'une manière notable. Nous n'indiquerons que le dosage du soufre et celui de l'argent.

Soufre. — Pour doser le soufre on opère sur 10 grammes de limaille de cuivre, qu'on attaque par de l'acide nitrique concentré, en chauffant modérément pour faciliter l'action. En général, on obtient ainsi un résidu, qu'on jette sur un filtre taré où on le lave avec de l'eau chaude aiguisée d'acide nitrique et qu'on pèse après dessiccation à 100 degrés. On a ainsi le poids du soufre.

Argent. — Dans la solution nitrique, on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour précipiter l'argent; mais comme, en général, la quantité de chlorure d'argent qui se produit ainsi est très faible, on ne peut songer à filtrer pour la détacher ensuite du filtre, et il convient d'employer un filtre taré.

C'est dans la liqueur ainsi dépouillée du soufre et de l'argent qu'on rechercherait les autres impuretés du métal. Ces dosages se font le plus souvent dans les usines par des méthodes colorimétriques ou électrolytiques que nous indiquerons plus loin (p. 494).

Voici quelques résultats d'analyses :

CUIVRE ROSETTE		CUIVRE DU CHILI		CUIVRE ALLEMAND	
Cuivre	99,09	Cuivre	97,30	Cuivre	99,28
Oxyde de cuivre	0,30	Fer	1,40	Argent	0,02
Plomb	0,30	Soufre	0,80	Nickel	0,32
Arsenic	0,20	Plomb	0,30	Fer	0,06
Argent	0,07	Arsenic	0,20	Plomb	0,12
Antimoine	0,04				
	100,00		100,00		100,00

MERCURE

Le mercure renferme souvent du zinc, du cuivre, du fer et du plomb, que la volatilisation ne permet guère d'en séparer.

Méthode de Crafts. — Un procédé assez commode de dosage de ces impuretés est celui de Crafts, qui consiste à les oxyder par un courant d'air. Pour appliquer cette méthode on emploie un manchon de verre de 4 à 5 centimètres de diamètre qu'on ferme à ses extrémités par de solides bouchons, et qu'on place sur un fort support de bois, de telle façon qu'il soit incliné de 20 à 30 degrés sur l'horizon. Le bouchon inférieur laisse passer un tube muni au dehors d'un robinet ; le bouchon supérieur est également percé et mis en relation avec une trompe à faire le vide, destinée à raréfier l'air dans le manchon. Si, la trompe étant en activité, on vient à plonger l'extrémité du tube à robinet dans un réservoir plein du mercure à analyser, celui-ci est aspiré dès qu'on ouvre le robinet, en sorte qu'on peut remplir partiellement le tube qui a 70 à 80 centimètres de long et y faire entrer 7 à 8 kilogrammes de mercure. On enlève alors le récipient, et un courant d'air facile à régler et déterminé par le jeu de la trompe traversera toute la colonne mercurielle. Les métaux étrangers dissous sont oxydés, et les oxydes entraînés au travers de la masse liquide viennent s'attacher en une couronne au-dessous de sa surface. Au bout d'une quinzaine d'heures, on arrête le courant d'air, on laisse écouler le mercure, et on recueille avec soin les poussières fixées sur les parois du tube, dans lesquelles on recherche les différents métaux que nous avons nommés.

Cette méthode, soumise au contrôle de l'expérience, s'est montrée très exacte : en dissolvant un poids connu de zinc, par exemple, dans le mercure, il a été possible de retrouver exactement cette quantité dans les poussières recueillies, et comme, d'autre part, on peut opérer sur un poids considérable de métal, les résultats sont très précis. Avant de doser les impuretés, il sera bon de chauffer la substance recueillie au milieu d'un courant d'hydrogène, de manière à volatiliser la majeure partie du mercure, tout en opérant à température aussi basse que possible, afin de ne pas entraîner les autres métaux.

ARGENT

L'argent tel qu'il provient des mines n'est jamais pur : il contient, suivant la nature des minerais et les procédés d'extraction, des quantités variables d'or, de cuivre, de plomb, d'arsenic et d'antimoine.

Pour analyser un lingot, on en lamine 5 grammes qu'on attaque par de l'acide nitrique en chauffant légèrement, puis on précipite l'argent à l'état de chlorure; on filtre de manière à séparer le précipité qu'on lave avec de l'eau chargée d'acide nitrique. On le dissout alors dans l'ammoniaque. On filtre la liqueur, et on en reprécipite le chlorure en la saturant par de l'acide nitrique étendu; il est enfin jeté sur un filtre, lavé, séché et pesé avec les précautions voulues (p. 169).

Dans la liqueur qui contient les métaux étrangers, on verse du sulfhydrate d'ammoniaque, on fait bouillir et on sépare par décantation les sulfures précipités qu'on met en digestion avec de l'ammoniaque et du sulfhydate d'ammoniaque, de manière à dissoudre l'arsenic et l'antimoine, puis on sépare à l'aide d'un filtre les sulfures insolubles qu'on lave avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré. Dans la liqueur filtrée on dosera l'arsenic et l'antimoine, comme nous l'avons indiqué (p. 59). Quant au précipité, on le sèche, on le calcine avec le filtre et on le reprend par de l'acide nitrique qui dissout le cuivre et le plomb, et laisse l'or inattaqué, qui se trouve ainsi séparé. Les nitrates de cuivre et de plomb sont évaporés presque à sec en présence d'acide sulfurique, et le résidu épuisé par de l'eau qui dissout le sulfate de cuivre et laisse celui de plomb, qu'on pèse après l'avoir séché. On dose enfin le cuivre à l'état de sulfure après l'avoir précipité par l'hydrogène sulfuré avec les précautions ordinaires.

ANALYSE D'UN LINGOT D'ARGENT (Australie)

Argent	94,80
Or	4,53
Arsenic	0,09
Antimoine	0,36
Cuivre	0,56
Plomb	0,05
	100,39

CHAPITRE II

MÉTAUX NATIFS

CUIVRE

Etat naturel. — Le cuivre natif, dont on a trouvé de si grandes quantités au Lac Supérieur, en Bolivie et au Brésil, offre un aspect différent suivant ces différentes provenances. Celui du Lac Supérieur est fréquemment en masses considérables, c'est le plus pur; celui de Bolivie, moins riche, se présente en petits grains (*corocoros*). Outre une gangue siliceuse plus ou moins considérable, le cuivre natif contient de l'argent, de l'or, du fer, du plomb, parfois de l'oxygène, de l'arsenic de l'antimoine; on a même pu y déceler la présence du mercure et du sélénium.

Analyse. — Pour analyser un cuivre natif, on en attaque 10 grammes par de l'acide azotique étendu, on sépare ainsi le soufre et la silice, et on les fait tomber sur un filtre taré. Après lavage et dessiccation on pèse le filtre, puis on brûle le soufre et le filtre, et on pèse de nouveau. On a ainsi tous les éléments nécessaires pour déterminer le soufre et la silice.

Dans la liqueur qui tient tous les autres éléments en dissolution on ajoute de l'acide chlorhydrique qui sépare l'argent à l'état de chlorure, puis on précipite le plomb, le fer, l'arsenic et l'antimoine par l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque en excès; on filtre, on lave, puis on arrose la partie insoluble avec de l'eau acidulée d'acide sulfurique; le plomb reste seul à l'état de sulfate qu'on peut sécher et peser. La liqueur filtrée est additionnée d'un excès d'ammoniaque qui précipite le fer en entraînant l'arsenic et l'antimoine; on jette le dépôt sur un filtre, on le lave à l'eau ammoniacale, puis à l'eau bouillante, et l'on fait digérer le filtre et son contenu avec un mélange d'ammoniaque et de sulfhydrate d'ammoniaque, dans lesquels l'arsenic et l'antimoine se dissolvent. Après filtration du sulfure de fer, on sépare dans la liqueur l'arsenic de l'antimoine, en procédant comme nous l'avons indiqué (p. 59).

Le filtre qui contient le sulfure de fer est traité à chaud par de l'acide

chlorhydrique auquel on ajoute du chlorate de potasse en cristaux, de manière à obtenir une dissolution complète; on la verse sur un filtre qu'on lave à l'eau bouillante, et dans la liqueur claire on reprécipite le fer par de l'ammoniaque.

Quant au dosage du cuivre, le mieux à faire est d'employer la méthode électrolytique que nous indiquerons plus loin.

Essai du cuivre natif. — Si l'on a en vue non pas une analyse de cuivre, mais un essai, on opère par la voie sèche et comme il suit. On fait un mélange avec :

50 grammes de minerai,
5 grammes de cyanure de potassium,
5 grammes de sel marin,
5 grammes de borax,
5 grammes de fluorure de calcium,
5 grammes de fécule,
50 grammes de bicarbonate de soude.

On l'introduit dans un creuset de terre entre deux couches de bicarbonate de soude et on le chauffe dans un moufle, doucement d'abord, puis au rouge pendant trois quarts d'heure.

On introduit alors dans le creuset 15 grammes d'un mélange à parties égales de cyanure alcalin, de sel marin et de charbon en poudre, préalablement enveloppé dans un cornet de papier. Si la masse se boursoufle et tend à sortir du creuset, on l'en empêche par l'addition d'un peu de sel marin. On chauffe au blanc pendant un quart d'heure, on retire le creuset du feu, on le casse quand il est froid, et l'on trouve un culot de cuivre surmonté d'une gangue noire qui en est presque exempte.

Ce mode d'essai correspond au procédé industriel d'extraction du cuivre des cuivres natifs, et convient particulièrement pour évaluer la valeur marchande d'un minerai.

Les nombres ci-dessous donnent un exemple des quantités de matières étrangères que peut contenir un cuivre natif :

	BOLIVIE	
Cuivre	88,78	78,95
Oxyde de fer	0,20	0,72
Oxyde de plomb	0,20	
Arsenic	0,10	0,14
Antimoine	»	»
Oxygène	0,22	1,07
Soufre		
Sable	10,50	19,05

ARGENT

L'argent natif renferme souvent du cuivre, de l'antimoine, de l'arsénic et du fer.

Pour l'analyser, on attaque 5 grammes de métal par l'acide nitrique, puis on précipite l'argent par l'acide chlorhydrique. Dans la liqueur filtrée à laquelle on réunit les eaux de lavage du chlorure, on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque de manière à précipiter tous les métaux, sauf le fer; le précipité bien lavé est redissous dans un mélange d'acide chlorhydrique, de chlorate de potasse et d'acide tartrique. On filtre, on lave le filtre, on précipite dans la liqueur l'arsenic à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien, puis le cuivre par le sulfhydrate d'ammoniaque, puis enfin l'antimoine, après avoir détruit le sulfhydrate d'ammoniaque par de l'acide chlorhydrique bouillant.

Quant à la première liqueur, qui renferme tout le fer, on la traite par un excès d'ammoniaque de manière à précipiter le métal à l'état de sesquioxyde.

COMPOSITION DE QUELQUES ÉCHANTILLONS D'ARGENT NATIF

	CHILI		BOLIVIE	ALLEMAGNE	MEXIQUE
Argent	99,00	98,10	97,84	99,00	14,00
Cuivre	3,00	1,00	»	traces	»
Antimoine	»	0,09	»	1,00	»
Or	»	»	0,28	»	»
Soufre	»	»	0,75	»	»
Fer	»	»	»	»	71,00

Le dosage de l'argent se fait de préférence par coupellation, comme nous l'indiquerons à propos de l'analyse des alliages d'argent (p. 89).

OR

L'or natif contient presque toujours de l'argent avec de petites quantités de fer et de cuivre. La première chose à faire est de déterminer la quantité d'or contenue dans le métal brut.

Or. — On scorifie d'abord la matière, c'est-à-dire qu'on la fond avec du plomb pauvre en présence de l'air; les matières étrangères s'oxydent et donnent avec l'oxyde de plomb une scorie qui permet de les éliminer, tandis que l'or et l'argent se concentrent dans le plomb en excès; celui-ci est ensuite soumis à la coupellation pour en retirer les métaux précieux, or et argent. Enfin, pour séparer l'or et l'argent au moyen de l'acide nitrique, il faut d'abord, à cause de la faible dose de ce dernier métal, procéder à une inquartation.

Nous allons examiner successivement ces diverses opérations.

Scorification. — Elle se fait dans un *scorificatoire*, petit vase en terre à creuset que représente la figure 20 et qu'on enduit intérieurement de sanguine pour le rendre imperméable aux substances fondues. On opère sur 1 à 6 grammes d'or natif qu'on réduit en poudre fine et qu'on mélange avec 5 à 30 fois son poids de plomb pauvre en ajoutant d'ordinaire un peu de borax, qui est surtout utile quand la gangue est

Fig. 20.

terreuse. Ce fondant empêche l'action corrosive des oxydes sur les parois du scorificatoire et rend les scories plus fusibles; on ne l'introduit d'ailleurs que progressivement, de manière à ne pas empêcher l'oxydation des corps à éliminer. Il est bon également de n'employer d'abord que la moitié du plomb et de couvrir ensuite avec le reste le mélange d'or natif et de plomb.

Le scorificatoire étant chargé comme il vient d'être dit, on l'introduit dans un moufle chauffé au rouge cerise, on ferme la porte de manière à déterminer la fusion; ce résultat obtenu, on ouvre la porte afin de déterminer un courant d'air qui, en raison de la large surface offerte par la masse fondue, ne tarde pas à oxyder tous les métaux étrangers et une partie du plomb, en donnant une scorie fluide qui se dispose en couronne autour du scorificatoire, laissant au milieu le métal à nu; grâce à cette circonstance, l'oxydation peut être rendue complète avant que la scorie ne recouvre toute la masse métallique, quand ce recouvrement se produit. On ferme la porte du four, on active le feu pour rendre la scorie bien fluide, puis on retire le scorificatoire du moufle à l'aide d'une pince spéciale (fig. 21), qui grâce à la branche *c* permet

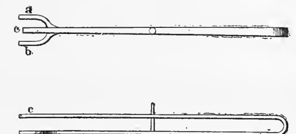


Fig. 21.

de le retenir quand on le renverse pour faire tomber son contenu dans un vase de fer de forme particulière (fig. 22). On obtient ainsi un culot de plomb

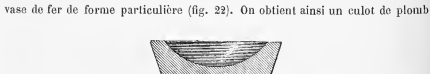


Fig. 22.

chargé d'or et d'argent qu'on sépare au marteau de la scorie qui le recouvre; il doit être mou sous le marteau, ce qui est l'indice d'une scorification complète, et son poids ne doit pas être trop grand, car la coupellation en serait trop longue. Si donc le culot était dur et lourd il faudrait recommencer la scorification.

Comme toutes les opérations par voie sèche, celle-ci exige une grande habileté et beaucoup d'habitude, surtout pour la conduite du feu. Une température trop basse au début fait passer une partie des métaux précieux dans la scorie; l'apparition de taches blanches de sulfate de plomb est en général l'indice

d'une température trop basse. Si la scorie n'est pas assez fluide, on ajoute progressivement de petites quantités de borax, de telle sorte qu'à la fin de l'opération le bouton métallique soit recouvert d'un bain parfaitement liquide.

Si la scorification est assez délicate à conduire, en revanche elle présente pour l'analyse des matières riches, comme celle qui nous occupe, de nombreux avantages. Elle s'applique quelle que soit la nature de la gangue et donne avec une très grande exactitude le poids des métaux précieux, ce qui tient, d'une part, à ce qu'ils sont dissous dans le plomb et par suite soustraits à la volatilisation, d'autre part à ce que la scorie, étant toujours basique et exempte de sulfures, ne retiendra aucune trace d'or; enfin ce procédé fournit un culot de plomb bien débarrassé des métaux étrangers et par suite très propre à la coupellation.

Coupellation. — La coupellation se pratique comme nous le verrons à propos des alliages d'argent. Seulement ici les coupelles devront être volumineuses puisqu'elles doivent pouvoir absorber toute la litharge provenant du plomb, et que certains culots scorifiés pèsent 40 grammes. Le rochage n'est pas à craindre, l'argent n'absorbant plus l'oxygène dès que sa proportion dans un alliage aurifère descend au-dessous de 30 p. 100. Le bouton d'or obtenu présente, si l'opération a été bien conduite, une surface brillante; il n'adhère que peu à la coupelle de laquelle on le détache aisément, et si quelque trace de la substance du scorificatoire y demeure adhérente, on le nettoie avec une brosse à essai avant de le peser. On a ainsi la somme des poids de l'argent et de l'or. Pour avoir ce dernier seulement il faut procéder à une dernière opération : l'inquartation.

Inquartation. — Si, comme il arrive le plus souvent, la proportion d'argent est inférieure à 75 p. 100, on ne peut pas essayer la méthode de séparation la plus habituellement employée, qui consiste à attaquer l'alliage par l'acide nitrique : il faut alors introduire de l'argent pour arriver à cette teneur.

La quantité de ce métal à ajouter se détermine par un essai préliminaire qu'on effectue sur un 1 décigramme d'alliage auquel on ajoute $2^{dg},5$ d'argent et 1 gramme de plomb; on passe à la coupelle et on détermine l'or en attaquant ensuite par l'acide nitrique bouillant. Le poids du résidu d'or fait connaître approximativement le titre. La quantité d'argent à ajouter devra être telle que dans le bouton final il y ait 2,5 parties d'argent pour 1 partie d'or. Quant à l'inquartation, elle s'effectue sur $0^{g},5$ de métal qu'on enferme avec la quantité voulue d'argent dans une feuille de papier et qu'on dépose au moyen d'une pince à la surface de 2 à 4 grammes de plomb fondu dans une coupelle d'os chauffée dans le moufle.

On coupelle à la manière ordinaire en ayant soin de ne sortir le bouton du moufle que quand il est froid, afin qu'il présente son maximum de malléabilité. On le détache, on le nettoie à la brosse, on l'aplatit au marteau, puis on le recuit et on le lamine à plusieurs reprises, de manière à le réduire en feuille mince qu'on enroule en un cornet. Ce dernier est introduit dans un matras d'essayeur (fig. 23) qu'on remplit à moitié d'acide azotique à 22 degrés bien exempt de chlore et d'acides sulfurique et sulfureux. On fait bouillir, ce qui

produit des vapeurs rutilantes en abondance; quand elles ont cessé, on décante le liquide, on le remplace par de l'acide plus concentré, à 32 degrés, on fait bouillir de nouveau pendant 10 minutes, on décante, on recommence encore et finalement on lave à plusieurs reprises avec de l'eau distillée. Le cornet est alors très fragile; pour le retirer sans le briser, on remplit le matras d'eau, on le renverse dans un petit creuset de biscuit où le cornet descend sans éprouver de chocs; on décante l'eau et on sèche; enfin on porte le creuset dans le moufle, le cornet éprouve une fusion partielle, diminue de volume tout en conservant sa forme et perd sa fragilité; on peut alors le saisir avec des pinces pour le peser; de son poids on déduit, par différence, celui de l'argent.

Fig. 23.

Métaux étrangers. — Pour déterminer les métaux étrangers qui se rencontrent le plus fréquemment dans l'or natif, c'est-à-dire le fer et le cuivre, il convient d'opérer sur au moins 3 à 4 grammes de métal.

Argent. — On l'attaque à 60 degrés environ par l'eau régale après l'avoir laminé, de manière à rendre l'action plus rapide; il est à noter que la présence de l'argent qui facilite la dissolution par l'acide nitrique la retarde au contraire avec l'eau régale. Quand la substance est complètement dissoute, on étend de beaucoup d'eau, on laisse le chlorure d'argent se rassembler et on décante, puis on lave le dépôt avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, et enfin à l'eau pure; on dissout alors le précipité dans l'ammoniaque qui ne doit laisser aucun résidu, si l'attaque a été complète; dans le cas contraire, il faudrait reprendre par l'eau régale ce qui resterait insoluble. Dans la liqueur ammoniacale, on précipite l'argent à l'état de chlorure en la neutralisant par l'acide nitrique et l'on pèse ce chlorure avec les précautions indiquées plus loin (p. 169).

Or. — Dans la dissolution qui contient l'or, le fer et le cuivre, on réduit l'or par l'acide oxalique, et comme cette réduction ne s'effectue bien que dans une liqueur *faiblement chlorhydrique* et ne contenant pas d'acide azotique, il faudra préalablement se débarrasser de ce dernier. Pour cela on ajoute de l'acide chlorhydrique, on fait bouillir tant qu'il se dégage du chlore, on étend la liqueur de manière à en diminuer l'acidité, on ajoute un grand excès d'acide oxalique et on chauffe pendant 48 heures entre 40 et 50 degrés; la réduction a lieu avec dégagement d'acide carbonique et l'or se précipite à l'état de métal divisé; on décante la liqueur claire, et l'on s'assure, en prolongeant l'action pendant 24 heures encore, qu'elle ne fournit plus aucun précipité à la température de 80 degrés. Le dépôt d'or obtenu est lavé par décantation, rassemblé sur un filtre et desséché; on le détache aussi bien que possible en le faisant tomber dans une feuille de plomb, on brûle le filtre et on ajoute les cendres obtenues au métal, puis on passe au moufle et on pèse le bouton d'or obtenu.

Cuivre, fer. — Il reste à doser le fer et le cuivre : on dirige dans la liqueur qui les contient un courant d'hydrogène sulfuré qui ne précipite que le cuivre, on

filtre pour séparer le sulfure formé et on le pèse à l'état de sulfure cuivreux Cu^2S (p. 55). La liqueur est ensuite portée à l'ébullition pour chasser l'hydrogène sulfuré, filtrée pour séparer le soufre qui a pu se déposer, bouillie de nouveau avec de l'acide nitrique pour peroxyder le fer qu'on précipite à l'état de sesquioxyde; celui-ci est lavé, calciné et pesé.

COMPOSITION DE QUELQUES ÉCHANTILLONS D'OR NATIF

	TRANSYLVANIE	OURAL	SÉNÉGAL	SACRAMENTO
Or	84,89	98,96	94,6	93
Argent	14,69	0,16	5,85	6,7
Cuivre	0,04	0,35	»	»
Fer	0,13	0,05	»	»
Platine	»	»	0,15	»

PLATINE

MÉTHODE DE DEVILLE ET DEBRAY. — Le platine natif n'est jamais pur ; outre du sable, il renferme toujours de l'osmiure d'iridium, de l'iridium, du rhodium, de l'osmium, du palladium, du cuivre, probablement un peu d'argent, et du fer, ce dernier fréquemment à l'état de fer chromé ou de fer titané. Voici la méthode imaginée par Deville et Debray pour doser ces différentes substances.

1° Sable. — Pour doser le sable, on prélève un échantillon moyen du minerai à traiter; on en pèse 2 grammes; puis prenant un petit creuset de terre, on y fond un peu de borax, de manière à vernir ses parois, et on y place d'abord 7 à 10 grammes d'argent pur grenaillé, ensuite les 2 grammes de minerai, enfin sur le tout 10 grammes de borax fondu, avec quelques petits fragments de charbon de bois, et on chauffe le creuset de manière à dépasser un peu la température de fusion de l'argent. Le borax fond, et, traversant le minerai, dissout toutes les matières vitreuses qui peuvent y être mélangées, pendant que le platine et les métaux qui l'accompagnent, sont ou dissous ou englobés par l'argent fondu. Finalement on laisse refroidir, on détache le culot d'argent de la gangue et on le lave, en le laissant au besoin digérer dans un peu d'acide fluorhydrique faible, puis on le sèche et on le pèse. En retranchant de son poids ceux du minerai employé et de l'argent introduit, on a celui de la gangue siliceuse qui accompagnait le minerai. C'est ainsi qu'une analyse faite sur du minerai de Califormie a donné :

Minerai	2000	9221
Argent	7221	
Poids du culot d'argent		9162
Sable.		59

Ce dosage est très important; la gangue étant la seule portion du minerai dénuée de valeur, il permettra d'établir immédiatement celle du minerai.

2° Osmiure d'iridium. — Il se trouve à la partie inférieure du bouton d'argent, non pas dissous, mais simplement englobé dans le métal. Pour l'en

extraire, on traite le culot à la température de 70 degrés par une eau régale formée de deux volumes d'acide chlorhydrique et un volume d'acide nitrique purs, jusqu'à ce que la dissolution du platine soit complète, et l'on opère dans un vase large, recouvert d'un entonnoir afin d'éviter les pertes par projection; on renouvelle l'eau régale jusqu'à ce qu'au bout de 12 à 15 heures de contact elle ne se colore plus. L'osmiure d'iridium reste au fond du vase dans lequel a eu lieu l'attaque, on le lave par décantation et on filtre les eaux de lavage en laissant tomber le moins possible d'osmiure; le lavage une fois terminé, on détache cet osmiure du filtre, qu'on brûle à part, et l'on réunit le tout, osmiure et cendres du filtre, à la masse principale d'osmiure qu'on pèse après l'avoir légèrement calcinée.

3° Platine et iridium. — La liqueur régale est alors évaporée presque à sec, le résidu repris par l'eau qui doit tout dissoudre, et la liqueur additionnée de deux fois son volume d'alcool et d'un grand excès de sel ammoniac pur en cristaux. On chauffe pour dissoudre le sel ammoniac ; le platine et l'iridium se précipitent à l'état de chloroplatinate et de chloroiridate, mais la précipitation n'est pas complète.

On fait tomber le précipité sur un filtre et on le lave à l'alcool ; après dessiccation on le place dans un creuset de platine, celui-ci dans un second, de plus grande dimension; on couvre les deux creusets et l'on chauffe le tout à l'étuve, puis on brûle le filtre à la température la plus basse possible. Cela fait, on introduit à une ou deux reprises un peu de papier imprégné d'essence de térébenthine qui réduit l'oxyde d'iridium et contribue à éliminer le peu d'osmium qui pourrait rester. Le creuset est alors porté au rouge blanc jusqu'à ce que son poids reste constant. La différence entre ce poids et celui du creuset vide donne le poids du platine iridié.

Pour séparer l'iridium, on attaque l'alliage par de l'eau régale étendue de quatre à cinq fois son volume d'eau et qu'on remplace de temps à autre par du liquide nouveau, jusqu'à ce qu'il ne se colore plus. Le résidu est de l'iridium pur que l'on pèse.

Mais, nous l'avons dit, le sel ammoniac n'a pas précipité tout le platine et l'iridium, de sorte qu'il faut reprendre la liqueur où cette précipitation a été effectuée. On la concentre jusqu'à ce que le sel ammoniac y cristallise en masse et on l'abandonne au refroidissement. Si alors on décante sur un filtre, il s'y dépose, en petite quantité d'ailleurs, un sel violet foncé, qui est du chloroiridate d'ammoniaque mélangé avec un peu de chloroplatinate; on le lave avec une dissolution de sel ammoniac, puis à l'alcool, et on le pèse après dessiccation et calcination; on le traite ensuite par l'eau régale, comme on a fait du platine iridié précédent, et l'iridium qui en provient est réuni au premier, de manière à n'effectuer qu'une pesée. Quant au platine, son poids est la différence entre celui du mélange des métaux et celui de l'iridium.

4° Palladium. — Fer. — Cuivre. — La liqueur de laquelle on a séparé le sel violet, est évaporée au bain-marie pour chasser l'alcool, bouillie avec de l'acide nitrique pour détruire entièrement le sel ammoniac, puis évaporée presque

à sec. Le résidu est placé dans un creuset de porcelaine taré muni de son couvercle, desséché complètement, puis additionné de sulfhydrate d'ammoniaque concentré, avec 2 à 3 grammes de soufre pur. On dessèche la masse, on place le creuset de porcelaine dans un creuset de charbon de cornue et celui-ci dans un creuset de terre sur lequel on lute le couvercle, puis le tout est introduit dans un fourneau, au milieu d'une masse de charbon froid qu'on allume par en haut, de manière à chauffer lentement, ce qui évite toute projection de matière. Quand on a atteint le rouge vif, on laisse refroidir et on extrait le creuset de porcelaine qu'on peut peser, et qui renferme le fer et le cuivre à l'état de sulfures, le palladium, l'or et le rhodium à l'état métallique. Ces deux derniers étant insolubles dans l'acide nitrique, on reprend le contenu du creuset par ce liquide, en maintenant longtemps le contact à 70 degrés. Le palladium, le fer et le cuivre passent dans la dissolution, celle-ci est évaporée à sec, le résidu calciné est repris par de l'acide chlorhydrique qui dissout le fer et le cuivre, sans attaquer le palladium que la calcination de son azotate a réduit à l'état métallique, et qui reste après lavage dans la capsule où a eu lieu la calcination.

Pour séparer le fer et le cuivre dans la liqueur chlorhydrique on l'évapore à sec à 100 degrés et on reprend par de l'ammoniaque, qui ne dissout que le chlorure de cuivre, laissant le fer à l'état de sesquioxyde qu'on sépare. Quant au cuivre, on le transforme d'abord en nitrate, en évaporant la liqueur presque à sec, en présence d'acide nitrique, et le nitrate obtenu ainsi est placé dans un creuset de platine et calciné, ce qui le ramène à l'état d'oxyde.

5° Or. — L'acide nitrique a laissé un résidu d'or et de rhodium qu'on pèse et qu'on traite par de l'eau régale très faible. On pèse de nouveau, toute action terminée, et la différence de poids représente celui de l'or dissous. Toutefois, comme un peu de platine a pu parvenir jusqu'à ce point de l'analyse, il sera bon de le rechercher dans la liqueur d'eau régale, comme nous l'avons indiqué plus haut, en le transformant en chloroplatinate. Il faudrait alors ajouter ce platine à celui déjà trouvé, et diminuer d'autant le poids de l'or.

6° Rhodium. — Le rhodium reste dans le creuset, puisqu'il est insoluble dans l'eau régale; mais comme il a pu absorber un peu d'oxygène dans le cours de l'analyse, on le traite dans une nacelle de platine par l'hydrogène au rouge et on le pése.

Voici les résultats d'analyse de quelques platines natifs :

	COLOMBIE		CALIFORNIE	ORÉGON	RUSSIE
Platine	86,20	80,00	79,85	51,45	76,40
Iridium	0,85	1,55	4,20	0,40	4,30
Rhodium	1,40	2,50	0,65	0,65	0,30
Palladium	0,50	1,00	1,95	0,15	1,40
Or	1,00	1,50	0,55	0,85	0,40
Cuivre	0,60	0,65	0,75	2,15	4,10
Fer	7,80	7,20	4,45	4,30	11,70
Osmiure d'iridium	0,95	1,40	4,95	37,30	0,50
Sable	0,95	4,35	2,60	3,00	1,40
	100,25	100,15	99,95	100,25	100,50

CHAPITRE III

ALLIAGES

Généralités. — Nous avons supposé, dans tout ce qui précède, qu'on avait affaire à un métal commercial ou natif, dont on connaît les impuretés possibles. Si l'on est en présence d'un alliage, il n'en est généralement pas ainsi, le nombre et la nature des métaux qu'on y peut introduire étant extrêmement variable, et il faut commencer par effectuer une analyse qualitative.

L'apparence extérieure de l'alliage, sa couleur, sa dureté, sa fusibilité, la manière dont il se comporte sous la lime ou le marteau, pourront fournir d'utiles renseignements, mais il ne faut pas exagérer leur importance; c'est ainsi que les laitons industriels sont jaunes, mais qu'un laiton à 30 p. 100 de cuivre est blanc, que les premiers sont résistants, tandis que le dernier casse comme du verre. Les métaux volatils : mercure, arsenic, se reconnaîtront facilement en chauffant une petite parcelle de l'alliage dans un tube : le métal volatil apparaîtra bientôt sur la partie non chauffée à la condition toutefois que sa proportion soit assez considérable, car il serait impossible de mettre ainsi en évidence de petites quantités de mercure par exemple dans l'argent, d'arsenic dans l'étain; il en serait encore de même si l'on avait affaire à une combinaison définie formée avec un dégagement de chaleur considérable comme certains arséniures d'étain, et dans tous les cas il est bon de chauffer à très haute température.

Pour analyser un alliage, il faut d'abord le dissoudre, et comme cette opération est d'autant plus facile que le métal présente une plus grande surface, il faut le pulvériser s'il est cassant, et le laminer s'il ne l'est pas, en le recuisant au besoin de temps à autre pour pouvoir obtenir des lames plus minces. Souvent il suffira d'en limer une portion, mais comme la lime peut introduire des parcelles de fer, il faudra les éliminer en promenant dans la poudre obtenue un barreau aimanté, ou mieux en la traitant par de l'eau légèrement acidulée, lavant rapidement et séchant. L'alliage étant amené par l'un ou l'autre de ces procédés à un degré de division suffisant, on l'attaque en général par l'acide nitrique étendu; tous les azotates étant solubles, on arrivera ainsi à dissoudre tous les métaux, sauf l'étain et l'antimoine qui donneront des résidus d'oxyde. Dans quelques cas, il faudra employer de l'eau régale et, suivant les circonstances, ajouter quelques réactifs secondaires destinés à dissoudre certains métaux : de l'acide tartrique pour l'antimoine, etc...

Le poids de matière sur lequel il convient d'opérer est en général assez considérable, de 2 à 5 grammes. L'attaque peut se faire à froid, mais elle est plus rapide à chaud ; on doit prendre d'ailleurs des précautions convenables pour qu'il n'y ait pas projection de liquide, surtout quand la réaction donne lieu à un dégagement de gaz. Presque toujours pour effectuer la dissolution rapide de l'alliage, on ajoute un excès d'acide, et comme celui-ci pourrait nuire dans les recherches ultérieures, on s'en débarrasse en évaporant doucement presque à sec.

Les alliages étant en nombre illimité, nous ne considérerons que ceux qu'on rencontre le plus fréquemment ; leur étude jointe à celle des métaux du commerce et des métaux natifs fournira l'indication de méthodes qui permettent d'effectuer l'analyse de presque tous les alliages. Nous examinerons successivement :

1° Les amalgames ;
2° Les bronzes et laitons ;
3° Les maillechorts ;
4° Les alliages formés par les métaux précieux.

AMALGAMES ALCALINS

Les amalgames alcalins jouent un rôle considérable en chimie organique et il est parfois indispensable de connaître leur composition. Comme on ne peut pas les obtenir à un titre déterminé en dissolvant du potassium ou du sodium dans du mercure, une certaine dose de métal se perdant toujours pendant la préparation, il faut recourir à une analyse d'ailleurs extrêmement simple ; elle consiste à traiter un certain poids d'amalgame par un volume connu d'acide chlorhydrique titré et d'apprécier, après oxydation du métal alcalin qui entre dans l'amalgame, le titre acidimétrique du liquide. Si l'on n'effectue pas la recherche de ce titre sur la totalité du liquide, il suffit de rapporter les mesures au volume primitif sans tenir compte du changement qu'il a éprouvé par le fait de la transformation de l'acide chlorhydrique en chlorure alcalin.

Soit par exemple une liqueur demi-normale renfermant $HCl + 200 H^2O^2$, et occupant vers 18 degrés un volume égal à 3.618 centimètres cubes. Quand l'acide sera entièrement transformé en chlorure de sodium par le métal alcalin on obtiendra :

$NaCl + 200 H^2O^2$, qui occupe 3.616 centimètres cubes ;

S'il est changé en chlorure de potassium on obtiendra :

$KCl + 200 H^2O^2$, qui occupe 3.615 centimètres cubes.

Le changement de volume est, dans le premier cas, de $\frac{1}{1800}$, et dans le second de $\frac{1}{1200}$, et comme la limite des erreurs commises dans les essais alcalimétriques est au moins de $\frac{1}{400}$, on peut négliger le changement de volume

sans dépasser la limite des erreurs probables. Mais il ne faudra pas négliger de donner à la méthode alcalimétrique le plus de sensibilité possible, c'est-à-dire de rendre aussi grande que possible la différence entre les deux titres, de laquelle on déduit le dosage du métal alcalin; en d'autres termes, il faudra, suivant le poids d'amalgame alcalin sur lequel on opère, prendre une quantité d'acide évaluée de telle sorte que la liqueur finale soit au moins aux trois quarts saturée.

AMALGAMES MÉTALLIQUES

Les amalgames métalliques peuvent être analysés en les chauffant d'abord lentement dans un creuset de porcelaine, puis, progressivement, jusqu'au rouge, de manière à volatiliser le mercure. Si le métal uni au mercure est de l'or ou de l'argent, il reste à l'état métallique; si c'est de l'étain ou du cuivre, il s'oxyde, mais cette oxydation a besoin d'être complétée par l'action de l'acide nitrique. Comme par ce procédé l'argent retient toujours une petite trace de mercure qu'il est difficile de lui faire perdre, le dosage direct du mercure doit être préféré.

I. Amalgame d'étain (Tain des glaces). — Cet alliage, dont l'usage était si répandu autrefois, peut être analysé de la manière suivante: Après avoir dissous la matière dans l'eau régale, on ajoute un petit excès d'ammoniaque, puis on la fait digérer quelque temps en vase clos avec un excès de sulfhydrate d'ammoniaque. Le sulfure d'étain se dissout, celui de mercure se précipite; on le jette sur un filtre taré, on le lave avec de l'eau chargée d'un peu de sulfhydrate d'ammoniaque, puis on le maintient à 100 degrés, jusqu'à ce que son poids ne varie plus. Quant à la liqueur qui contient l'étain, on la traite par de l'acide chlorhydrique étendu, pour précipiter à nouveau le sulfure; on le dépose sur un filtre, on le lave, on le sèche, et on le calcine avec son filtre au contact de l'air dans un creuset de porcelaine, jusqu'à ce qu'il soit entièrement transformé en bioxyde. Il est bon, vers la fin de l'opération, d'ajouter dans le creuset un petit morceau de carbonate d'ammoniaque, dont les vapeurs chassent la petite quantité d'acide sulfurique qui a pu se produire. Le tain des glaces est en général constitué par :

Étain.	4 parties.
Mercure	1 partie.

II. Amalgame de cuivre.—Après l'avoir dissous dans l'acide nitrique chaud, on ajoute de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphoreux, qui précipite le mercure à l'état de protochlorure, et on abandonne le mélange au repos pendant une journée de manière à rendre la précipitation complète. On fait tomber le précipité sur un filtre taré, on le lave, ce qui n'a pas d'inconvénient, puisqu'il est insoluble, et finalement on le pèse. Quant au cuivre, on le dose dans la liqueur à l'état de sulfure.

III. Amalgame d'argent.—L'amalgame d'argent est un produit inter-

médiaire de la métallurgie de l'argent. Pour l'analyser on le dissout à chaud dans l'acide nitrique, on étend d'eau de manière à ne pas avoir une dissolution trop concentrée, puis on précipite l'argent par l'acide chlorhydrique en léger excès. On agite de manière à rassembler le chlorure et à éclaircir complètement la liqueur surnageante, on décante celle-ci, on chauffe le chlorure d'argent avec un peu d'acide nitrique et on ajoute de l'eau de manière à redissoudre la petite quantité de nitrate basique de mercure que le chlorure aurait pu entraîner ; enfin, avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique on reprécipite l'argent que l'acide nitrique aurait pu dissoudre. Finalement la liqueur est jetée sur un filtre, et le chlorure lavé et pesé avec les précautions voulues ; quant au mercure, on le précipite par l'acide phosphoreux (p. 166).

ALLIAGES D'ÉTAIN ET DE PLOMB

Les soudures sont constituées par du plomb et de l'étain.

Séparation du plomb et de l'étain — I. On les analyse en attaquant l'alliage par de l'acide nitrique étendu de son volume d'eau, évaporant à sec, reprenant par de l'eau aiguisée d'acide nitrique et jetant sur un filtre qui retient le bioxyde d'étain. On évapore à sec la liqueur filtrée additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique, de manière à chasser complètement l'acide nitrique, on reprend par de l'eau acidulée d'acide sulfurique, et on recueille le sulfate de plomb sur un filtre où on le lave à l'eau alcoolisée.

II. La méthode précédente ne donne jamais un bioxyde d'étain exempt de plomb ; aussi est-il plus exact d'opérer l'attaque de l'alliage réduit en poudre, par un mélange de soufre et de carbonate de soude. Le plomb et l'étain passent à l'état de sulfures, dont le dernier seul se dissout dans le sulfure alcalin formé, si bien qu'en reprenant la substance fondue par de l'eau, on sépare totalement le plomb de l'étain. La liqueur qui contient ce dernier est traitée par de l'acide chlorhydrique; le sulfure d'étain formé est recueilli, lavé, puis placé avec son filtre dans un creuset de porcelaine et chauffé doucement d'abord, puis progressivement jusqu'au rouge vif au contact de l'air, de façon à le transformer en bioxyde que l'on pèse.

Les alliages d'étain et de plomb sont excessivement nombreux et très employés, comme le montre le tableau suivant où est inscrite la composition des principaux d'entre eux :

	ÉTAIN	PLOMB
Vases et mesures de capacité	82	18
Cuillers, flambeaux	80	20
Plats, vaisselle, fontaines	92	8
Feuilles pour envelopper : thé, café, chocolat.	36	64
Tubes pour siphons d'eau de Seltz	56 à 74	44 à 26
Jouets d'enfants, soudure des ferblantiers	50	50
Soudure des plombiers	33	66
Brillants de Fahlun	60	40

ÉTAMAGE DES BOITES DE CONSERVES

Cet étamage doit être fait à l'étain fin, mais comme par économie on lui allie quelquefois du plomb capable de déterminer des phénomènes d'intoxication saturnine, il est important de savoir y déceler et y doser ce métal.

Voici comment cette recherche du plomb est faite au Laboratoire municipal:

La première chose à faire avant de procéder à l'analyse des boîtes, est de les débarrasser des enduits dont elles sont recouvertes, enduits fréquemment composés de minium ou d'autres sels de plomb. On procède ensuite à leur ouverture, en examinant si la soudure a été faite avec soin ou si au contraire elle ne déborde pas à l'intérieur, et s'il se trouve des grains de soudure mêlés aux substances alimentaires qu'elles renferment. La boîte une fois bien nettoyée, on la coupe en petits carrés de 1 centimètre environ de côté; les parties contenant les soudures sont chauffées dans une capsule pour réunir l'alliage en un petit lingot.

On attaque alors $2^{gr},5$ d'alliage laminé, par une quinzaine de centimètres cubes d'acide nitrique pur dans une fiole jaugée de 250 centimètres cubes, on chasse les vapeurs nitreuses par évaporation, et après avoir ajouté environ 50 centimètres cubes d'une solution très concentrée d'acétate de soude, on étend à 250 centimètres cubes et on laisse déposer l'acide stannique.

On prélève 100 centimètres cubes de la liqueur claire surnageante, qui contiennent les métaux de 1 gramme d'alliage moins l'étain, et l'on y verse 10 centimètres cubes d'une solution titrée de bichromate de potasse, contenant $7^{g},13$ de ce sel par litre, de sorte qu'un centimètre cube précipite 1 centigramme de plomb; quand le chromate de plomb s'est déposé, on ajoute de nouveau 10 centimètres cubes de la liqueur, si le liquide est demeuré incolore après la première addition, et ainsi de suite.

On filtre pour séparer le chromate de plomb, on lave, puis on dose l'excès de bichromate à l'aide d'une liqueur renfermant environ 57 grammes de sulfate double de fer et d'ammoniaque et 25 grammes d'acide sulfurique par litre; on conserve cette liqueur sous une couche de pétrole léger dans une sorte de pissette, et on en prend d'ailleurs fréquemment le titre par rapport à la liqueur de bichromate. L'essai se fait à la touche (p. 448) avec le ferrocyanure de potassium comme indicateur. Cinq à six touches suffisent avec un peu d'habitude.

Dans le cas d'une analyse complète, on traite soit la soudure, soit les carrés de fer-blanc par de l'acide chlorhydrique chaud, puis quand la dissolution est effectuée, on précipite le plomb, le cuivre et l'étain par l'hydrogène sulfuré. Le précipité, lavé modérément, est mis en digestion avec du sulfhydrate d'ammoniaque qui redissout le sulfure d'étain. On sépare ainsi le plomb et le cuivre à l'état de sulfures insolubles, on transforme ce dernier en sulfate en arrosant le filtre avec de l'eau chargée d'acide sulfurique, et un lavage à l'eau entraîne le sulfate de cuivre en laissant le sulfate de plomb qu'on pèse avec les précautions ordinaires. Le cuivre contenu dans la liqueur est dosé, soit en le précipitant de nouveau par l'hydrogène sulfuré, soit en le déposant par l'électrolyse.

BRONZES ET LAITONS

BRONZES. — On désigne sous le nom de *bronzes* des alliages à proportions variables qui renferment du cuivre et de l'étain, parfois du zinc, du fer et même du plomb. Nous verrons plus loin qu'on a étendu cette dénomination à des alliages de cuivre qui peuvent ne pas contenir d'étain, comme le bronze d'aluminium (alliage de cuivre et d'aluminium), le bronze phosphoreux, le bronze au manganèse.

LAITONS. — Les *laitons* sont essentiellement des alliages de cuivre et de zinc, contenant fréquemment une petite quantité d'étain destinée à en augmenter la ténacité ou à les empêcher de graisser la lime, et quelquefois aussi un peu de plomb.

On tend de plus en plus à faire les analyses des bronzes et des laitons par l'électrolyse, qui permet d'effectuer le dosage du cuivre d'une manière facile et sûre ; nous examinerons la question à propos de l'analyse électrolytique.

En résumé, dans un bronze ou un laiton on peut rencontrer :

Cuivre,	Fer,
Zinc,	Plomb,
Étain,	Silicium.

Examinons comment on peut faire par voie humide l'analyse d'un de ces alliages.

MÉTHODE GÉNÉRALE D'ANALYSE. — On prend 5 grammes environ de la substance qu'on introduit, avec de l'acide nitrique, dans un petit ballon surmonté d'un entonnoir destiné à arrêter les gouttelettes de liquide qui pourraient être projetées. Quand la dissolution est terminée, on fait bouillir pendant 20 minutes, de manière à amener la liqueur presque à sec, on ajoute au résidu deux à trois fois son volume d'eau, et on fait bouillir de nouveau pendant le même laps de temps.

Étain et silicium. — La première ébullition a pour but de rendre complètement insoluble la silice et l'oxyde d'étain, et la seconde de dissoudre les sels que ces deux produits pourraient retenir mécaniquement; on les rassemble en filtrant, puis on lave le précipité avec de l'eau bouillante contenant une petite quantité d'acide nitrique. Pour séparer l'étain de la silice, on détache la substance du filtre qu'on brûle à part, on réunit les cendres au précipité et on chauffe le tout au rouge dans un courant d'hydrogène qui réduit l'acide stannique à l'état de métal; on pèse la matière et on la reprend par de l'acide chlorhydrique; la silice reste seule; on la lave, on la sèche et on la pèse; par différence on a le poids de l'étain contenu dans l'alliage.

Plomb. — La liqueur nitrique qui tient en dissolution les autres métaux est évaporée à sec dans une petite capsule de platine ou de porcelaine en présence d'acide sulfurique. Le résidu est repris par l'eau qui laisse le sulfate de plomb qu'on sépare sur un filtre; on le lave et on le pèse avec les précautions d'usage (p. 59).

Cuivre. — On fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur qui contient encore fer, cuivre et zinc ; le cuivre se précipite à l'état de sulfure, on le lave et on le pèse à l'état de sulfure cuivreux Cu^2S (p. 55).

Fer. — On chauffe alors légèrement la liqueur qui reste, pour en chasser l'hydrogène sulfuré, on la concentre et on lui ajoute quelques gouttes d'acide nitrique pour peroxyder le fer, qu'on précipite finalement par l'ammoniaque à l'état de peroxyde.

On ne sépare ainsi le fer du zinc que si les quantités d'oxydes en présence sont petites, autrement l'oxyde de fer n'est jamais exempt d'oxyde de zinc. S'ils étaient en quantité notable, il faudrait avoir recours à la méthode suivante : 1° ajouter de l'acétate de soude à la dissolution rendue neutre par le carbonate de soude, et faire bouillir ; tout le fer se précipite et on le lave sur un filtre, soit à l'eau froide, soit à l'eau bouillante ; 2° redissoudre le précipité dans de l'acide chlorhydrique, d'où on le précipite de nouveau par l'ammoniaque. De cette manière on obtient l'oxyde de fer parfaitement exempt de zinc et d'alcali.

Cette méthode est assez longue, la décomposition de l'acétate de fer ne se faisant que lentement, et elle exige en outre le lavage de deux précipités de fer. Nous signalerons, à propos de l'analyse des calamines, un autre procédé de séparation du zinc et du fer (p. 194).

Zinc. — On ajoute un excès de carbonate de soude à la liqueur neutre qui ne renferme plus que le zinc, on fait bouillir pendant quelques instants, puis on filtre et on lave le carbonate de zinc. L'ébullition est destinée à rendre la précipitation complète, mais il ne faut pas la prolonger trop longtemps, car il pourrait se former un sel basique de zinc soluble et indécomposable par les carbonates alcalins. Le précipité est desséché, puis calciné, et l'on pèse l'oxyde qui reste comme résidu.

On doit opérer la calcination dans un creuset de porcelaine, de telle façon que s'il restait un peu de charbon provenant d'une combustion incomplète du filtre, le zinc réduit ne puisse pas attaquer le creuset, ce qui ne manquerait pas d'arriver avec un creuset de platine. Dans ce cas, du reste, le zinc réduit risque fort de disparaître en se volatilisant.

On trouvera dans le tableau ci-dessous la composition des principaux bronzes et laitons :

COMPOSITION DES PRINCIPAUX LAITONS

	CUIVRE	ZINC	PLOMB	ÉTAIN	USAGES
Laiton de Stohlberg	65,80	31,80	2,20	0,20	Ustensiles de ménage, chaudières.
— de Jemmapes	64,60	33,70	1,50	0,20	Travail du tour.
— —	64,70	35,00	0,40	0,40	Tréfilerie
— des doreurs	63,70	33,55	0,25	7,50	Bronzes dorés.
— des armuriers	80,00	17,00	»	3,00	Garnitures d'armes.
Chrysocale	86 à 88	8 à 6	»	6,00	Faux bijoux.
Tombac jaune	88,88	5,56	»	5,56	Menus objets.
Bronze Keller	91,40	5,53	1,37	1,70	Statues.
Laiton de Romilly	70,00	30.00	»	»	Travail au marteau.

COMPOSITION DES PRINCIPAUX BRONZES

	CUIVRE	ÉTAIN	ZINC	FER	PLOMB
Statues	90,10	9,90	»	»	»
Canons de gros calibre	90,10	9,90	»	»	»
— de petit calibre	93,00	7,00	»	»	»
Cloches (France)	78,00	22,00	»	»	»
— (Angleterre)	80,00	10,10	5,60	»	4,30
Cymbales et tamtams	80,00	20,00	»	»	»
Timbres et pendules	71,00	27,00	»	2,00	»
Miroirs de télescopes	67,00	33,00	»	»	»
Médailles	96,00	3,50	0,50	»	»
Monnaie de cuivre	95,00	4,00	1,00	»	»
Bronze japonais et chinois	80,00	4,00	2,00	»	10,11

BRONZE D'ALUMINIUM

Cet alliage, étant préparé avec l'aluminium industriel, contient les impuretés de ce métal, c'est-à-dire du fer et du silicium.

Silice. — On en dissout 3 grammes dans un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique, on fait bouillir, on concentre de manière à rendre la silice insoluble et on la recueille sur un filtre pour la traiter comme il a été indiqué à propos de l'aluminium (p. 57).

Aluminium et fer. — Dans la liqueur filtrée on précipite l'alumine et le sesquioxyde de fer par l'ammoniaque, et le mélange de ces deux corps, bien lavé et séché, est traité au rouge par un courant d'acide chlorhydrique gazeux, comme nous l'avons indiqué (p. 58), pour les séparer.

Cuivre. — La liqueur, débarrassée de fer et d'alumine, est soumise à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré, et le cuivre dosé à l'état de sous-sulfure Cu^2S par le procédé de Rivot (p. 55).

BRONZE PHOSPHOREUX

Il contient une petite quantité de phosphore qui lui donne des qualités toutes spéciales; on peut doser ses éléments de la manière suivante.

Phosphore. — *Dosage à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.* — On dissout 5 grammes de bronze dans l'eau régale; quand la dissolution est complète, on décante dans une capsule, on lave le vase dans lequel a eu lieu l'attaque, et on ajoute les eaux de lavage à la liqueur principale qu'on étend jusqu'à 1 litre, et qu'on traite par un courant d'hydrogène sulfuré pour précipiter l'étain et le cuivre. On fait bouillir, on laisse déposer les sulfures, puis on décante la liqueur claire qu'on remplace par 1 litre d'eau chargée d'hydrogène

sulfuré ; on chauffe, on laisse déposer de nouveau et on décante le liquide ; enfin on recommence la même opération avec 1 demi-litre seulement d'eau. Ces liqueurs sont successivement filtrées en commençant par la première, et le précipité rassemblé sur le filtre est lavé.

Les liqueurs claires obtenues sont réunies et évaporées de manière à les réduire à une cinquantaine de centimètres cubes, auxquels on ajoute une liqueur magnésienne préparée en mélangeant :

100	grammes	de chlorure de magnésium cristallisé,
140	—	de chlorhydrate d'ammoniaque,
740	—	d'ammoniaque pure,
1.300	—	d'eau distillée.

Pour précipiter $0^g,1$ d'acide phosphorique, on verse environ 10 centimètres cubes de cette liqueur : ils contiennent une quantité de magnésie double environ de celle qui est nécessaire, puis on ajoute un peu d'ammoniaque et on abandonne au repos.

Il faut au moins 3 heures pour que le précipité se soit complètement rassemblé, et il est préférable d'en attendre 24. Le phosphate ammoniaco-magnésien est alors lavé sur un filtre avec de l'eau contenant un tiers d'ammoniaque jusqu'à ce que la réaction du chlore ait disparu dans le liquide écoulé, puis on le sèche et on le détache du filtre qu'on brûle à part et dont on ajoute les cendres à la matière principale.

On le calcine alors doucement d'abord, puis plus fort; le phosphate ammoniaco-magnésien se décompose avec incandescence, et se transforme finalement en pyrophosphate de magnésie $PhO^5, 2MgO$ que l'on pèse et dont le poids permet de calculer celui du phosphore que le bronze renfermait.

Cuivre et étain. — On détermine le cuivre et l'étain sur une autre prise d'échantillon et par la méthode que nous avons indiquée à propos du bronze ordinaire.

BRONZE MANGANÉSÉ

On dissout 5 grammes de ce bronze dans l'acide chlorhydrique et on précipite l'étain par l'acide sulfurique étendu. L'oxyde d'étain qui se précipite ainsi, est complètement exempt de manganèse, qui reste tout entier avec le cuivre dans la liqueur. On fait bouillir celle ci, on la filtre pour séparer l'oxyde d'étain. on pèse celui-ci après lavage et calcination dans un creuset de porcelaine. Dans le liquide filtré, on précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré, puis après séparation du sulfure de cuivre on fait bouillir la liqueur pour se débarrasser de l'hydrogène sulfuré, enfin on précipite le manganèse par le carbonate de soude dans la liqueur chaude; le carbonate de manganèse recueilli sur un filtre est lavé, séché, puis calciné à l'air dans un creuset de platine, ce qui le transforme en oxyde salin Mn^3O^4, que l'on pèse.

MAILLECHORTS

Les maillechorts sont des alliages de cuivre, nickel et zinc, pouvant aussi contenir de l'étain, du fer, et quelquefois du plomb.

I. Méthode de Bobière. — Il est très difficile de séparer le zinc du nickel; la meilleure méthode pour y arriver consiste à volatiliser le zinc en opérant de la manière suivante :

L'alliage pesé est introduit dans une nacelle de porcelaine au milieu d'un tube de même matière disposé dans un fourneau à réverbère, puis fortement chauffé dans un courant d'hydrogène pur et sec, de manière à volatiliser le zinc dont on évalue le poids par la perte qu'a éprouvée le bouton d'alliage qu'on pèse après refroidissement. Malheureusement il y a toujours un peu de plomb et de cuivre entraînés. Le bouton aplati, puis laminé, est dissous dans l'acide nitrique et la liqueur amenée à sec, puis reprise par de l'eau chargée de nitrate d'ammoniaque et d'ammoniaque; on fait bouillir très longtemps de manière à dissoudre l'oxyde de plomb qui a pu se former, et si l'on ajoute alors de l'acide nitrique, le précipité ne contient que de la silice et de l'étain. Nous avons indiqué comment on les sépare (p. 81). La liqueur filtrée est évaporée à sec en présence d'acide sulfurique, on reprend par de l'eau acidulée avec le même acide et on filtre, ce qui permet de séparer ainsi le sulfate de plomb. Enfin on peut précipiter le cuivre resté dans la liqueur à l'état de sulfocyanate par la méthode de Rivot (p. 54).

II. Méthode de Wöhler. — Une bonne méthode de séparation des trois métaux consiste, d'après Wöhler, à dissoudre l'alliage dans de l'acide chlorhydrique additionné de quelques gouttes d'acide nitrique, et à précipiter le cuivre à l'état de sulfocyanate. La liqueur filtrée est concentrée de manière à la réduire à un petit volume, puis traitée successivement par de la potasse caustique en excès et par de l'acide cyanhydrique jusqu'à ce que le précipité formé se soit complètement redissous. On a ainsi une solution qui contient des cyanures doubles, et dans laquelle on précipite le zinc à l'état de sulfure par le monosulfure de potassium. Après plusieurs heures de repos, on filtre de manière à séparer le précipité qu'on dessèche et qu'on calcine à l'air pour le transformer en oxyde, en ayant soin à la fin de l'opération d'introduire dans le creuset un petit morceau de carbonate d'ammoniaque dont les vapeurs éliminent les traces d'acide sulfurique que l'oxyde peut retenir.

La liqueur qui contient le nickel est bouillie avec un peu d'eau régale, puis traitée par de la potasse caustique qui précipite l'oxyde de nickel; on le lave et on le calcine avant de le peser.

COMPOSITION DES PRINCIPAUX MAILLECHORTS

	CUIVRE	NICKEL	ZINC	ÉTAIN	FER
Packfong chinois	55,00	23,00	17,00	2,00	3,00
— —	43,80	15,60	40,60	»	»
Maillechort français	50,00	18,75	31,25	»	»
Packfong parisien	62,00	15,10	23,00	»	»
— —	66,00	19,30	13,60	»	»
— —	65,00	16,80	13,00	0,20	3,40
Monnaie belge	75,00	25,00	»	»	»
— de Honduras	50,00	20,00	30,00	»	»
Maillechort anglais	57,40	13,00	25,00	»	3,00

ALLIAGES FUSIBLES

Les alliages fusibles sont constitués par de l'étain, du plomb et du bismuth, unis quelquefois à du cadmium.

Pour analyser un alliage de bismuth, étain et plomb, on peut, comme nous l'avons déjà indiqué plus haut (p. 79), traiter la matière réduite en poudre fine, par un mélange de soufre et de carbonate de soude.

Étain. — En reprenant par l'eau, l'étain reste dissous, et on peut séparer le bismuth et le plomb à l'état de sulfures qu'on lave avec de l'eau chargée de sulfure alcalin. Le sulfure d'étain est précipité ensuite à l'aide d'acide chlorhydrique étendu, lavé et séché sur un filtre que l'on introduit dans un creuset de porcelaine ouvert où on le chauffe progressivement jusqu'au rouge, de manière à l'oxyder entièrement. On ajoute vers la fin de l'opération un petit morceau de carbonate d'ammoniaque pour éliminer les traces possibles d'acide sulfurique, et il ne reste plus qu'à peser le bioxyde d'étain.

Plomb. — Le mélange des sulfures de bismuth et de plomb est détaché aussi bien que possible du filtre, placé avec les cendres du filtre qu'on a calciné à part, dans une large capsule où on l'oxyde par de l'acide nitrique concentré; après dissolution, on traite par l'acide sulfurique, on évapore presque à sec, puis on reprend par l'eau pour séparer le sulfate de plomb.

Bismuth. — Pour doser le bismuth dans la liqueur qui le contient, on évapore à sec en opérant avec précaution, de manière à ne pas avoir projection de matière en terminant l'évaporation dans un petit creuset de porcelaine. Quand l'azotate est bien sec, on le calcine et on pèse l'oxyde obtenu, qui est très pur.

Il est plus rigoureux de réduire le précipité à l'état de bismuth métallique par l'emploi du cyanure de potassium, opération qui s'effectue avec un poids de cyanure égal à cinq ou six fois celui de la matière à réduire et dans un creuset de porcelaine. Le bismuth se rassemble en un petit culot, sauf une petite quantité qui reste quelquefois à l'état pulvérulent, et tous les efforts de l'opérateur doivent tendre à diminuer cette dernière. Le bismuth obtenu est lavé

rapidement à l'eau, puis avec un mélange d'eau et d'alcool, enfin avec de l'alcool concentré, pour être finalement séché et pesé. Il est prudent de peser le creuset avant l'expérience, de telle sorte que si sa couverte était attaquée il suffirait, après la réduction, de le peser de nouveau avec le métal réduit et les parcelles qui auraient pu se détacher du creuset pour avoir néanmoins avec exactitude le poids du bismuth.

CARACTÈRES D'IMPRIMERIE

Ils sont constitués par du plomb et de l'antimoine.

L'alliage réduit en poudre est attaqué par de l'acide nitrique additionné d'acide tartrique pour empêcher l'oxyde d'antimoine de se précipiter. La dissolution étant complète, on neutralise la liqueur par un petit excès d'ammoniaque, ce qui produit un précipité d'oxydes, puis on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque en quantité suffisante pour dissoudre tout l'antimoine. Le précipité, d'abord brun noirâtre, se fonce en couleur à mesure que l'opération est plus avancée par suite de la disparition du sulfure d'antimoine, et on facilite la dissolution de celui-ci en chauffant très légèrement la liqueur et se servant de sulfhydrate d'ammoniaque jaune, qui contient un excès de soufre. Quand tout l'antimoine est dissous, le sulfure de plomb devenu complètement noir est filtré, lavé d'abord avec du sulfhydrate très étendu, puis avec de l'eau pure. Le sulfure de plomb servira à déterminer la quantité de métal contenu dans l'alliage, il suffira pour cela de le transformer en sulfate (p. 59).

Le sulfure d'antimoine est précipité de la liqueur qui le contient, à l'aide d'un acide (sulfurique, chlorhydrique ou acétique), qu'on doit ajouter par petites portions jusqu'à ce que la liqueur devienne légèrement acide. On le laisse digérer avec la liqueur légèrement chauffée, de manière à chasser la majeure partie de l'acide sulfhydrique, puis on le recueille sur un filtre, où il est lavé, puis traité comme nous l'avons indiqué (p. 131).

ALLIAGES FORMÉS PAR LES MÉTAUX PRÉCIEUX

Leur analyse est importante, à cause de leur usage à la confection des monnaies et des bijoux, et de la valeur commerciale des métaux précieux. Nous examinerons successivement les cas suivants :

Argent et plomb;
Argent et cuivre;
Or et cuivre;
Osmiure d'iridium.

ARGENT ET PLOMB

Ces alliages s'obtiennent, dans l'industrie, comme produits du traitement des plombs argentifères et, dans les différentes phases de ce traitement, nous avons

déjà indiqué à propos du plomb industriel le procédé d'analyse qui consiste à fondre l'alliage dans un courant d'air, de manière à oxyder le plomb et à absorber la litharge fondue dans des coupelles de cendres d'os. On opère d'ailleurs comme nous allons le dire, pour les alliages de cuivre et d'argent.

CUIVRE ET ARGENT

Non seulement la litharge qui provient de l'oxydation d'un alliage jouit de la propriété de s'infiltrer dans les coupelles poreuses (fig. 24), mais, de plus, elle



Fig. 24.

est susceptible de dissoudre d'autres oxydes, notamment celui de cuivre, et de les entraîner avec elle. Il en résulte que si à un alliage d'argent et de cuivre on ajoute une quantité suffisante de plomb, tout le cuivre passe dans la substance de la coupelle, et le bouton d'argent qui reste en est parfaitement exempt. La quantité de plomb à ajouter varie du reste avec la quantité de métal fin contenu dans l'alliage. Voici, d'après d'Arcet, les proportions de plomb qu'il convient de mélanger aux principaux alliages :

TITRE DE L'ARGENT	POIDS DU CUIVRE	POIDS DU PLOMB NÉCESSAIRE A LA COUPELLATION	RAPPORT EXISTANT ENTRE LES POIDS DU PLOMB ET DU CUIVRE
—	—	—	—
1000	0	0,3	» »
950	50	3	60 à 1
900	100	7	70 à 1
800	200	10	50 à 1
700	300	12	40 à 1
600	400	14	35 à 1
500	500	16 à 17	32 à 1
400	600		26,6 à 1
300	700		28,6 à 1
200	800		20 à 1
100	900		17,8 à 1
1	999		16 à 1
0	1000		» »

Pour les titres intermédiaires, on obtiendra la quantité de plomb par une interpolation.

Le plomb introduit doit être, bien entendu, parfaitement exempt de cuivre et d'argent. On essaie celui du commerce en en coupellant 10 grammes. Il ne doit rien rester sur la coupelle, ce qui implique l'absence de l'argent, et celle-ci

doit être colorée après l'opération en jaune citron, ce qui indique l'absence de cuivre, qui communique à la coupelle une couleur verdâtre.

Détermination approximative du titre. — La première chose à faire pour effectuer un essai d'argent, est de déterminer approximativement le titre de l'alliage, puisque cette donnée est indispensable pour fixer la quantité de plomb qu'il faudra employer.

La couleur, le poids spécifique, la ductilité, la sonorité, sont autant de propriétés qui permettent aux essayeurs de profession de fixer très approximativement la composition d'un alliage. Si on y joint l'emploi si commode de la pierre de touche, et au besoin un essai préliminaire fait avec du plomb en excès, on n'aura que l'embarras du choix pour la fixation approximative du titre.

Coupellation. — Cette détermination préliminaire effectuée, on prélève deux échantillons de l'alliage auxquels on donne uniformément le poids de 1 gramme, en évitant autant que possible les petits morceaux qui peuvent échapper; puis on introduit chaque échantillon dans un petit carré de papier fin.

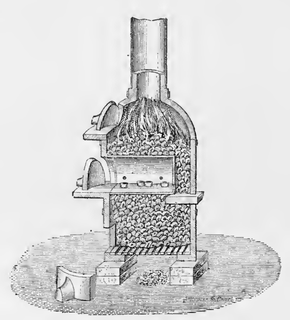


Fig. 25.

Le fourneau à moufle, appareil dont les figures 25 et 25 *bis* permettent de se faire une idée exacte, étant porté à une température suffisante, plutôt trop élevée que trop basse, on place à l'entrée les coupelles dont on fera usage, de manière à les sécher et à les chauffer graduellement. On leur donne ainsi assez de consistance pour pouvoir les prendre dans des pincettes *ad hoc* sans les

briser, tandis que portées rapidement au rouge elles se fendraient dans tous les sens au sortir du feu. Comme une coupelle peut absorber son poids de plomb, il sera facile de la choisir de grandeur convenable pour un essai déterminé.

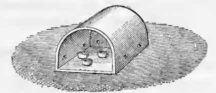


Fig. 25 *bis*.

La coupelle étant sèche, on la place dans le moufle de manière à ce qu'elle en prenne la température, puis on y dépose la quantité de plomb voulue pesée au décigramme ; le métal fondu se recouvre d'une couche grisâtre d'oxyde, qui fond lui-même en rendant la surface du métal brillante; on dit alors que le métal est découvert, et à ce moment on y dépose l'essai enveloppé de papier, en prenant celui-ci avec des pinces.

Il faut dès lors surveiller la température de telle manière que l'essai n'ait ni trop chaud ni trop froid; c'est surtout une question d'habitude, et la direction de la fumée produite par l'oxyde de plomb fournit des indications ainsi que la couleur de la partie de la coupelle que l'alliage découvre au fur et à mesure qu'il se réduit à un plus petit volume; elle doit être rouge brun; si elle était blanche, l'essai aurait trop chaud; si elle était rosée, il aurait trop froid. Un essai qui a chaud perd de l'argent par volatilisation; un essai qui a froid peut n'être pas complètement débarrassé de cuivre.

La température étant convenablement réglée, il faut mettre fin à l'opération dès que le cuivre et le plomb sont complètement oxydés, car en séjournant longtemps à la température du moufle le bouton perdrait de l'argent par volatilisation. Or la disparition des dernières traces d'oxyde est acccompagnée de phénomènes faciles à apercevoir : les parcelles de litharge s'animent d'abord

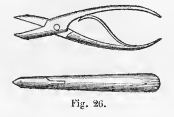


Fig. 26.

de mouvements plus rapides, puis la pellicule d'oxyde devenant de plus en plus mince, on voit bientôt apparaître des anneaux colorés (phénomène de l'iris). Il faut dès lors rapprocher la porte du moufle afin de faciliter la disparition des dernières traces d'oxyde, disparition accompagnée d'un nouveau phénomène (l'éclair) produit par l'apparition subite de l'argent fondu, dont la couleur fait contraste avec l'aspect du bouton recouvert d'oxyde, d'autant plus nettement

que la disparition de cet oxyde a lieu instantanément. Après l'apparition de l'éclair, on refroidit lentement le bouton de façon à éviter le rochage, et pour cela on rapproche graduellement la coupelle de l'ouverture jusqu'à ce que le bouton d'argent soit solidifié. Un essai roché doit être rejeté, un peu d'argent pouvant avoir été projeté.

Le bouton d'argent est détaché avec précaution de la coupelle au moyen de pinces (fig. 26), puis frotté avec des brosses dures spéciales, de façon à en détacher toute trace de coupelle ou de litharge fondue avant de le peser.

Caractères d'un bon essai. — Un essai, pour être considéré comme bon, doit présenter les caractères suivants : il faut que le bouton adhère peu à la coupelle et que la surface qui la touche soit mate et unie, tandis que la surface supérieure est lisse et brillante. Il arrive parfois qu'au cours de la coupellation de petits globules d'argent s'arrêtent sur la portion de coupelle qui vient d'être abandonnée par le bain en fusion ; il faut avoir soin de les réunir à la masse en inclinant légèrement la coupelle. Si on ne le fait pas, ces grenailles retiennent du plomb, et en les réunissant au bouton principal pour les peser on trouve un poids trop élevé.

La manière dont le feu a été conduit et dont le refroidissement a été effectué est extrêmement importante, les essais par voie sèche donnant toujours un résultat inexact, trop faible par suite de volatilisation du métal fin, dont la pénétration dans la coupelle s'évite au contraire facilement en opérant avec soin. C'est précisément à cause de cette volatilisation de l'argent qu'on a du déterminer les quantités de plomb à employer pour coupeller les différents alliages ; avec un excès de plomb, on rendrait l'opération plus longue, et, par suite, la volatilisation de l'argent plus considérable sans aucun profit pour l'opération, puisque tout le cuivre serait éliminé, alors qu'il resterait encore du plomb à oxyder.

Enfin deux essayeurs, n'opérant pas d'une façon identique, introduisent dans les essais un coefficient personnel, qu'il leur faut déterminer par des coupellations effectuées sur des alliages qu'ils analysent d'autre part par voie humide. Le plus souvent on dresse une table de correction dans laquelle l'erreur personnelle et celle due à la volatilisation de l'argent sont confondues. Voici comme exemple celle qui est adoptée à la Monnaie de Paris.

TITRES EXACTS	TITRES LAISSÉS PAR LA COUPELLATION	CORRECTIONS A AJOUTER AUX TITRES OBTENUS
—	—	—
1000	998,97	1,03
975	973,24	1,76
950	947,50	2,50
925	921,75	3,25
900	896,00	4,00
875	870,93	4,07
850	845,85	4,15
825	820,78	4,22
800	795,80	4,30
775	770,79	4,41
750	745,48	4,52
725	720,36	4,64
700	695,25	4,75
675	670,27	4,73
650	645,29	4,71
625	620,30	4,70
600	595,32	4,68
575	570,32	4,68
550	545,32	4,68
525	520,32	4,68
500	495,32	4,68
475	470,50	4,50
450	445,69	4,31
425	420,87	4,13
400	396,05	3,95
375	371,39	3,61
350	346,73	3,27
325	322,06	2,94
300	287,40	2,60
275	272,42	2,58
250	247,44	2,56
225	222,45	2,55
200	197,47	2,53
175	172,88	2,12
150	148,30	1,70
120	123,71	1,29
100	99,12	0,88
75	74,34	0,66
50	49,56	0,44
25	24,78	0,22

On le voit, l'erreur peut dépasser 4 millièmes; aussi devra-t-on, dans toute recherche précise, se servir de la méthode par voie humide que nous indiquerons à propos de l'analyse volumétrique. Cependant il est toujours bon de faire une détermination par voie sèche qui donne le titre avec une approximation suffisante pour permettre d'appliquer rapidement la méthode par voie humide. On opérera d'ailleurs toujours, comme nous l'avons indiqué, sur deux échantillons du même alliage, de manière à avoir un contrôle, et pour rendre celui-ci plus efficace, on place les deux coupelles des deux côtés du moufle ou, ce qui est préférable, on essaie les deux échantillons dans deux séances différentes. Si les deux boutons de retour sont de même poids ou s'ils ne diffèrent que de 1 millième, on peut regarder l'opération comme ayant été bien faite.

Essai du plaqué d'argent. — Le plaqué d'argent est formé de cuivre recouvert d'une feuille d'argent obtenu en soudant les deux métaux l'un sur l'autre, puis passant au laminoir. La teneur en argent est en général inférieure à 1 dixième et, pour cette raison, la coupellation faite sur 1 gramme ne donnerait qu'un titre inexact. Pour déterminer ce titre, on opère sur 25 grammes de plaqué, en ayant soin de ne pas prendre l'échantillon sur les bords, mais au milieu de la feuille, où la couche d'argent est plus uniforme; on divise l'échantillon en petits carrés qu'on dissout dans l'acide nitrique et on titre l'argent dans la liqueur par l'acide chlorhydrique.

COMPOSITION DES PRINCIPAUX ALLIAGES D'ARGENT ET DE CUIVRE

	ARGENT	CUIVRE
	—	—
Monnaies françaises. Pièces de 5 francs	900	100
— — Pièces divisionnaires	835	165
— allemandes	900	100
— anglaises	925	75
— des États-Unis	900	100
Vaisselle, argenterie, médailles : France (1er titre)	950	50
Bijouterie (2e titre)	800	200
— Prusse, Saxe	750	250
— Angleterre	925	75

OR ET CUIVRE

Ces alliages s'analysent par le procédé que nous avons indiqué à propos de l'or natif (p. 69). Voici les quantités de plomb à employer pour coupeller les différents alliages :

TITRE DE L'ALLIAGE	PLOMB NÉCESSAIRE A LA COUPELLATION POUR 1 D'ALLIAGE
—	—
1000	1 partie
900	10 —
800	16 —
700	22 —
600	24 —
500	26 —
400	34 —
300	34 —
200	34 —
100	34 —

Cette méthode comporte diverses causes d'erreur : 1° l'or obtenu n'est jamais absolument pur et retient toujours des traces d'argent; 2° d'autre part, pendant la coupellation un peu d'or pénètre dans la coupelle. La première de ces deux erreurs est la plus forte, en sorte que le titre trouvé est toujours un peu trop fort, s'il s'agit d'alliages à titre élevé, c'est-à-dire ayant exigé peu de plomb, trop faible dans le cas contraire. C'est ce que met bien en évidence le tableau suivant, au moyen duquel on doit corriger les résultats obtenus :

TITRES RÉELS	TITRES TROUVÉS	DIFFÉRENCES
—	—	—
900	900,25	+ 0,25
800	800,50	+ 0,50
700	700,00	+ 0,00
600	600,00	+ 0,00
500	499,50	— 0,50
400	399,50	— 0,50
300	299,50	— 0,50
200	199,50	— 0,50
100	99,50	— 0,50

OSMIURE D'IRIDIUM

MÉTHODE DE H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE ET DEBRAY. — Elle consiste à attaquer l'osmiure finement pulvérisé par le bioxyde de baryum pur.

Pulvérisation de l'osmiure. — L'osmiure est une matière dure qui, en gros grains ou en lames un peu épaisses, ne peut être pulvérisée ni dans l'acier, ni dans la porcelaine. Le meilleur procédé pour le désagréger est de le faire fondre avec six fois environ son poids de zinc pur, volatil sans résidu. On opère soit dans un creuset de charbon bien entouré et protégé par un creuset extérieur, soit dans un petit creuset de terre fermé, luté et enfoui dans de la brasque. On chauffe d'abord une demi-heure au rouge, puis deux heures au rouge blanc, de manière à volatiliser le zinc, et quand celui-ci a été éliminé, l'osmiure d'iridium reste avec un poids égal à celui qu'il avait primitivement, parfois inférieur de 2 à 3 millièmes; mais il se présente alors sous la forme d'une éponge brillante très friable et facile à réduire au mortier en une poudre impalpable qu'on passe au tamis pour en séparer les petits grains qui pourraient ne pas avoir été transformés.

Analyse. — On mêle l'osmiure ainsi pulvérisé avec cinq fois son poids de bioxyde de baryum pur, ou bien avec trois fois son poids de bioxyde et une fois son poids de nitrate de baryte décrépité.

Osmiure, bioxyde et nitrate étant exactement pesés, on mélange intimement les matières dans un mortier émaillé, puis on les introduit dans un très petit creuset d'argent qu'on place, pour le protéger, dans un creuset de terre, et on chauffe doucement pendant une heure ou deux, temps au bout duquel tout l'osmium et l'iridium sont oxydés et transformés en majeure partie en osmio-iridate de baryte.

Après refroidissement, le creuset d'argent est renversé dans une capsule de porcelaine et on en détache la substance fondue en pétrissant un peu le creuset entre les doigts. S'il reste un peu de matière adhérente, on la détache avec un pinceau dur et un peu d'eau. Comme au contact de l'eau l'osmio-iridate de baryte s'échauffe, on recouvre la capsule d'un entonnoir, puis on y verse 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et 50 d'acide nitrique; enfin on fait bouillir jusqu'à ce que toute odeur d'acide osmique ait disparu. Ce résultat acquis, on évapore presque à sec, à basse température, puis on reprend par de

l'eau acidulée, qui ne doit développer aucune odeur d'acide osmique et qui laisse en général un résidu constitué par un peu de silice et par de l'osmiure inattaqué. On lave ce résidu, on le transporte dans une capsule de platine où on le traite par de l'acide fluorhydrique pour le débarrasser de la silice et finalement on le pèse. Son poids, qui ne doit pas dépasser 1 centième de la prise d'essai, devra être retranché de celui de l'échantillon analysé.

Dans la liqueur décantée on verse de l'acide sulfurique titré en quantité convenable pour neutraliser la baryte; il n'y a pas d'inconvénient d'en ajouter 2 à 3 dixièmes de centimètres cubes en trop. Le sulfate de baryte se rassemble bien, surtout quand on chauffe la liqueur pendant quelques heures dans une étuve et qu'on lui mélange un peu d'alcool.

Iridium. — On décante alors la liqueur claire, qui est colorée en rouge jaunâtre très foncé, on jette le sulfate de baryte sur un filtre où on le lave avec de l'eau alcoolisée jusqu'à ce qu'elle passe incolore; cela fait on ajoute à la liqueur 7 à 8 grammes de chlorhydrate d'ammoniaque qui précipite la majeure partie de l'iridium à l'état de chloroiridate d'ammoniaque, on évapore doucement presque à sec, on reprend par de l'eau chargée de sel ammoniac, et on décante sur un filtre; si la liqueur ainsi filtrée contient encore de l'iridium, il est à l'état de sous-chlorure et non précipitable, mais il se dépose si l'on chauffe après avoir ajouté 1 ou 2 centimètres cubes d'acide nitrique, le liquide est alors évaporé de nouveau à sec, le résidu repris par l'eau, et tout le chloroiridate rassemblé sur le même filtre, qu'on lave avec de l'eau chargée de sel ammoniac, puis avec de l'eau alcoolisée, enfin avec de l'alcool pur. Le chloroiridate desséché avec précaution est introduit avec son filtre dans un creuset de platine muni de son couvercle et placé dans un creuset plus grand; on chauffe doucement tant qu'il se dégage du sel ammoniac; puis celui-ci éliminé, on découvre les creusets et on brûle le filtre à la plus basse température possible. Si pendant cette opération on perçoit l'odeur de l'acide osmique, on continue le grillage jusqu'à sa disparition, on introduit une goutte d'essence de térébenthine dans le creuset refroidi afin de réduire les sous-oxydes de l'osmium, enfin on grille de nouveau et on pèse la matière contenue dans le creuset. On la chauffe ensuite dans l'hydrogène de façon à éliminer les traces de chlore ou d'oxygène qu'elle pourrait avoir retenues, et on la pèse de nouveau.

Platine. — Dans notre mode d'opérer, il est clair que du platine a pu se précipiter à l'état de chloroplatinate. Pour le doser, il faut donc reprendre le résultat de la calcination précédente par l'eau régale faible, de manière à dissoudre le platine seul, qu'on précipitera ensuite par le sel ammoniac dans la liqueur.

Ruthénium. — Le ruthénium se trouve aussi avec l'iridium. Pour l'en extraire, on attaque la matière par un mélange de nitre et de potasse, qui le transforme en ruthéniate de potasse, et l'on reprend par l'eau. Le ruthéniate alcalin se dissout, et on précipite l'oxyde de ruthénium de cette dissolution en la saturant avec de l'acide nitrique. Le précipité d'oxyde est d'abord lavé par

décantation, puis rassemblé sur un filtre et séché. On calcine le tout à l'air pour détruire le filtre, puis on réduit la matière dans un courant d'air avant de la peser. Cette méthode n'est qu'approximative, elle donne toujours une légère surcharge, un peu d'iridium se dissolvant avec le ruthénium.

Rhodium. — Il reste mélangé avec de l'alumine dans la liqueur de laquelle on a précipité l'iridium. Celle-ci, évaporée de manière à n'occuper qu'un petit volume, est placée dans un creuset de porcelaine taré où l'on termine la dessiccation; le résidu est mouillé avec du sulfhydrate d'ammoniaque, saupoudré de soufre, puis calciné dans une atmosphère réductrice. On le traite successivement alors par les acides chlorhydrique, azotique et même sulfurique qui enlèvent l'alumine et les métaux étrangers qu'a pu introduire le bioxyde de baryum, puis on le sèche et on le pèse. On s'assure en le chauffant ensuite dans l'hydrogène que la réduction a été complète.

Enfin, dans le produit de l'attaque par les acides on recherche le fer et le cuivre que contiennent certains osmiures.

ANALYSES D'OSMIURE D'IRIDIUM

	COLOMBIE		AUSTRALIE	ORDINAIRE RUSSIE	Belles lames.
Iridium	70,40	57,80	58,13	77,20	43,28
Osmium	17,20	35,10	33,46	21,00	40,11
Rhodium	12,30	0,63	3,04	0,50	5,73
Platine	0,10	»	»	1,10	0,62
Ruthénium	»	6,37	5,22	0,20	8,49
Cuivre	»	0,06	0,15	traces	0,78
Fer	»	0,10	»	»	0,99
	100,00	100,06	100,00	100,00	100,00

CHAPITRE IV

FERS. — FONTES. — ACIERS

FERS. — Le fer en s'unissant au carbone, au silicium, au manganèse, au chrome, au tungstène, etc..., qui se trouvent dans les minerais, ou qu'on introduit de propos délibéré et en quantité différente suivant les cas, donne des substances, *fers*, *fontes*, *aciers*, dont il est assez malaisé de donner une définition. Tout ce qu'on peut en dire aujourd'hui, que les progrès de la sidérurgie ont multiplié à l'infini les variétés de ces trois sortes principales, c'est que les aciers sont des produits intermédiaires entre les fers et les fontes.

Les fers industriels ne renferment que du carbone et en quantité très faible, soit moins de 0,15 p. 100 environ. Les fontes renferment jusqu'à 8 et 10 p. 100 de corps étrangers. Si on ne considère que le carbone, on dira que les fers en renferment moins de 0,15 p. 100, les fontes plus de 1,5, et que les aciers sont des produits pour lesquels la teneur varie entre ces deux limites.

FONTES. — Une fonte peut contenir jusqu'à 7 p. 100 de carbone, mais pour une proportion déterminée de ce corps ses qualités et son aspect peuvent varier entre des limites très étendues, suivant le mode de refroidissement adopté.

S'il s'effectue avec lenteur, une partie du carbone se précipite à l'état de graphite en donnant à la cassure du métal une couleur qui varie du gris au noir : on obtient alors une *fonte grise*. On conçoit que le carbone se précipite d'autant plus facilement qu'il est en quantité plus considérable.

Si le refroidissement est rapide au contraire, ou si la teneur en carbone est voisine de la limite inférieure, on obtient un métal à cassure blanche, c'est la *fonte blanche*.

ACIERS. — Il est très difficile, nous l'avons dit, de définir un acier : la propriété qu'il possède de prendre la trempe n'est pas un critérium assuré, car ceux qui possèdent une composition voisine de la limite inférieure la prennent très peu. En réalité, comme on devait s'y attendre, entre les fers les plus carburés et les aciers les plus durs il y a continuité, et celle-ci a causé, pendant longtemps, d'inextricables embarras au point de vue de la nomenclature, telle

usine dénommant fer un produit que telle autre qualifiait acier. Une entente était indispensable, elle s'est produite à l'occasion de l'exposition de Philadelphie, en 1876, dans un congrès d'ingénieurs qui a décidé qu'on appellerait désormais :

1° *Fer soudé*, tout métal malléable obtenu par un procédé quelconque, 'indiquant pas la fusion et qui ne durcit pas sensiblement par la trempe.

2° *Acier soudé*, tout composé analogue qui, pour une raison quelconque, durcit sous l'action de la trempe;

3° *Fer fondu*, tout métal malléable qui aura été obtenu et coulé à l'état fondu, mais qui ne durcit pas sensiblement dans l'action de la trempe;

4° *Acier fondu*, tout composé pareil qui, pour une cause quelconque, durcit sous l'action de la trempe.

Les aciers se trouvant ainsi définis, M. Deshayes a proposé de les diviser en six groupes, fondés sur la résistance que présente le métal à la rupture, division importante pour permettre à l'industriel de désigner l'acier qui lui est nécessaire pour un ouvrage déterminé. (Nous appellerons R la résistance à la rupture par millimètre carré de section).

1° *Aciers extra-doux exceptionnels* ou mieux *fers fondus :* pour lesquels $R < 45$ kilogrammes; ces aciers renferment moins de 0,3 de carbone et ils ne sont que carburés. S'ils renferment du manganèse, leur composition-type comporte 0,18 de carbone et 0,25 de manganèse.

2° *Aciers très doux* proprement dits : pour lesquels R est compris entre 40 et 50 kilogrammes ; ils contiennent en moyenne 0,17 à 0,18 de carbone; 0,30 à 0,32 p. 100 de manganèse.

3° *Aciers doux ordinaires :* pour lesquels R est compris entre 50 et 60 kilogrammes ; ils contiennent de 0,50 à 0,70 de carbone si celui-ci est seul ; s'il y a du manganèse, il peut atteindre 10 p. 100 avec 0,30 de carbone seulement.

4° *Aciers durs ordinaires :* R est compris entre 60 et 70 kilogrammes; ils correspondent à 0,64, 0,80 de carbone pour ceux qui sont exempts de manganèse, mais ils ne renferment que de 0,50 à 0,60 de carbone associé avec 0,50 p. 100 de manganèse.

5° *Aciers très durs :* où R est compris entre 70 et 80 kilogrammes; ces aciers renferment de 0,80 à 1,00 de carbone avec traces de manganèse, et, dans la plupart des cas, 0,70 à 0,80 seulement de carbone avec 0,50 de manganèse. Certains aciers de cette classe peuvent cependant contenir presque 1,5 p. 100 de manganèse, mais alors avec 0,50 seulement de carbone.

6° *Aciers très durs exceptionnels :* ici R est compris entre 80 et 90 kilogrammes; ces aciers renferment au moins 1,00 de carbone seul, et 0,50 au moins de carbone avec de 0,50 à 2,00 de manganèse.

Influence du carbone. — D'une manière générale on peut dire que la résistance et la propriété de prendre la trempe augmentent avec la teneur en carbone des aciers, tandis que leur ductilité diminue. Il faut remarquer ce fait important, que le module d'élasticité est constant pour tous; c'est-à-dire que tous les aciers prennent, sous une charge donnée, un même allongement toutes les fois que la limite d'élasticité n'est pas dépassée; ce module est d'environ 0,0044 par kilogramme quelle que soit la valeur de la traction, la dureté et la

qualité de l'acier. Les aciers sont d'ailleurs d'autant plus fusibles qu'ils renferment une plus grande proportion de carbone; ils commencent à se souder quand la teneur est devenue inférieure à 1,25 p. 100; un acier ordinaire à 0,75 se soude bien.

États et rôle du carbone dans les aciers. — On admet que le carbone se trouve dans la fonte et dans l'acier sous trois états:

Carbone de recuit. — 1° Une variété A qui domine dans les aciers refroidis lentement, ou recuits, et qu'on peut appeler *Carbone de recuit;* il est à l'état de carbure de fer que l'on peut isoler, par exemple en attaquant l'acier par de l'acide sulfurique au 1/10° dans une atmosphère non oxydante; on obtient un résidu dans lequel se trouve un carbure répondant à peu près à la formule Fe^3C ; ce carbure, qui résiste aux acides étendus, est attaquable par les acides concentrés qui le transforment en composés carburés solubles; il peut se trouver réparti dans la masse à un état de division plus ou moins avancé, amorphe ou cristallisé selon les conditions du refroidissement.

Carbone de trempe. — 2° Une variété B qui caractérise les aciers trempés et qu'on peut appeler *Carbone de trempe ;* il paraît simplement dissous dans le fer et non combiné, et se sépare à l'état libre quand on attaque par l'acide chlorhydrique étendu un barreau d'acier relié au pôle positif d'une pile de Bunsen (Weyl); un barreau d'acier lentement refroidi laisse un résidu de paillettes grises magnétiques répondant à peu près à la formule Fe^3C; le même acier trempé laisse un résidu bien moins riche en fer où l'on trouve avec des paillettes de carbure une matière noirâtre gélatineuse formée de carbone extrêmement divisé ou d'un hydrate de carbone; le carbone de trempe est attaquable par les acides faibles qui le changent en composés gazeux. Ainsi la trempe a pour effet de conserver le carbone à l'état B, qui est probablement celui dans lequel il se trouve dans l'acier fondu, tandis que le refroidissement lent lui permet de prendre l'état A.

Graphite. — 3° Une variété C qui ne se rencontre que dans les métaux très carburés, surtout dans la fonte; c'est du graphite, peut-être simplement la variété B qui, lorsque le carbone est en excès, peut cristalliser par refroidissement lent au lieu de passer entièrement à l'état A.

Nous voyons donc que le carbone libre dissous ou disséminé à un état de division extrême dans le fer peut être attaqué par les acides faibles et même plus facilement que le carbure; l'expérience prouve d'ailleurs que l'écrouissage du métal est sans effet sur l'état du carbone qu'il renferme (1).

En résumé, ce qui précède nous montre qu'au point de vue de la nature des éléments, il ne saurait y avoir de distinction entre les fers, les fontes et les aciers; aussi l'analyse de ces différentes substances s'effectue-t-elle de la même

(1) Les notions qui précèdent sont extraites des *Leçons sur les métaux*, de M. A. Ditte. — Paris, Dunod, 18[illegible]1.

manière. Les principales substances à doser sont le carbone, le silicium, le phosphore, le soufre, l'arsenic, le manganèse, le chrome, le tungstène enfin, mais plus rarement le cuivre et le vanadium. Le phosphore et le soufre se rencontrent maintenant parfois dans les fontes, les procédés de déphosphoration des minerais phosphatés étant suffisamment perfectionnés pour permettre l'emploi industriel de ces minerais.

A côté des corps solides, nous avons enfin à rechercher les gaz et particulièrement l'azote et l'hydrogène que les fontes peuvent renfermer; on sait, depuis les recherches de MM. Troost et Hautefeuille, comment varie la quantité de ces éléments avec la composition des fontes, et notamment avec la proportion de manganèse qu'elles contiennent.

Prise d'échantillon. — La manière dont on prélève l'échantillon est importante et l'opération parfois difficile. Une fonte grise se laisse, en général, assez facilement attaquer à la lime, qui permet d'en détacher assez rapidement une quantité suffisante. Il faut toutefois se souvenir que le refroidissement ne se produisant pas dans une masse de métal en tous les points en même temps, la composition n'est pas la même à la surface et au centre d'une gueuse de fonte, en sorte qu'il faut, autant que possible, attaquer à la lime non pas la surface seulement, mais une section de la masse à échantillonner. La même remarque s'applique si l'on a affaire à des substances dures comme sont les fontes blanches, mais dans ce cas il faut renoncer à employer la lime; on détache au burin des éclats de métal en différentes parties de la section, et on les pulvérise dans un mortier d'acier poli, au moyen d'un pilon de même nature.

DOSAGE DU CARBONE

D'après ce que nous avons vu, le carbone est l'élément principal qui fait varier les propriétés du métal et permet de le classer dans une des catégories que nous avons indiquées, et la connaissance de cet élément est parfois suffisante pour juger à quelle classe appartient la substance à examiner; elle l'est en particulier quand on se sert toujours du même minerai, surtout si on prend le soin de doser séparément le carbone aux deux états qu'il peut occuper dans les fontes, celui de graphite et celui de charbon combiné ou dissous.

I. CARBONE TOTAL

Pour doser le carbone total on peut opérer de deux façons : ou bien on attaque la fonte par un réactif qui ne produise pas d'hydrogène, de manière à éviter la formation de carbures, alors le carbone reste comme résidu et on le pèse; ou bien on brûle le métal par des réactifs appropriés, en se plaçant dans des conditions telles qu'on puisse recueillir et doser l'acide carbonique produit.

DOSAGE A L'ÉTAT DE CARBONE

Pour laisser le carbone intact, on emploie comme réactifs le chlore, le brome ou l'iode.

Emploi du chlore. — Le chlore peut être employé gazeux, dissous ou combiné sous la forme d'un chlorure métallique. A l'état gazeux, il constitue un des meilleurs agents d'attaque. Nous indiquerons plus loin une méthode d'analyse due à M. Schlœsing qui repose sur son emploi et qui permet en outre de doser le soufre, le silicium, etc. Le chlore dissous est infidèle, une partie du carbone passant toujours à l'état de composé hydrogéné.

Procédé Boussingault. — Il repose sur l'emploi du bichlorure de mercure comme dissolvant. On triture le fer, la fonte ou l'acier réduit en poudre dans un mortier d'agate, avec quinze à vingt fois son poids de bichlorure et un peu d'eau. Si on opère à froid, la réaction principale est la suivante :

$$2\,HgCl + Fe = FeCl + Hg^2Cl + [50{,}0 + 40{,}9 - 2.29{,}8] \quad [+ 31{,}3]$$

et l'on n'obtient que peu de mercure réduit à l'état métallique, surtout en employant les proportions indiquées ci-dessus, qui correspondent à deux fois la quantité de sublimé nécessaire. L'attaque est terminée au bout d'une heure environ, quand on ne sent plus de grains métalliques sous le pilon.

Le mélange est alors transformé en une pâte qu'on fait tomber dans une capsule de porcelaine, avec une pissette. On chauffe à l'ébullition, on ajoute 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, et on maintient encore pendant un quart d'heure à une température voisine de 100 degrés, mais sans faire bouillir. On laisse déposer, on décante, et le précipité réuni sur un filtre est lavé à l'eau bouillante jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus troublée par l'ammoniaque. On sèche le filtre, qui renferme un mélange de carbone, de calomel, de mercure métallique et de silice, on détache la substance sèche et on l'introduit dans une nacelle de platine, assez profonde et assez large pour qu'elle soit remplie au plus aux trois quarts. Celle-ci est introduite dans un tube à analyse en verre de Bohême, placé sur une grille, et mis en relation avec un appareil à hydrogène pur. Après avoir expulsé d'une manière totale l'air contenu dans le tube, ce qui exige un temps assez notable, on chauffe graduellement jusqu'au rouge cerise ; le mercure et le calomel se volatilisent, et quand les dernières traces en ont disparu, on laisse la nacelle refroidir dans l'hydrogène avant de la peser. Quand son poids a été déterminé, on brûle le carbone ; deux cas peuvent alors se présenter :

1° La combustion s'effectue facilement, au-dessous du rouge, en donnant comme résidu une cendre ordinairement blanche, parfois un peu colorée par du fer si le lavage a été insuffisant ; on fait disparaître la coloration en chauffant de nouveau la nacelle dans l'hydrogène, de manière à ramener l'oxyde de fer à l'état de métal ; la différence des poids de la nacelle avant et après la combustion donnera le poids du carbone, qui est alors exclusivement du carbone combiné.

2° Si le métal contenait du carbone libre ou graphite, la combustion cesse promptement et laisse un résidu noir, le graphite ne brûlant pas à l'air. Dans ce cas il faut, après avoir effectué les opérations précédentes, reporter la nacelle dans le tube et déterminer la combustion du graphite, au moyen d'un courant d'oxygène. On obtient ainsi *approximativement* le carbone combiné et le carbone à l'état de graphite, et *exactement* le carbone total.

Emploi du brome. — On met du brome au fond d'une fiole, sous une couche d'eau, et on ajoute peu à peu le métal en limaille ; l'attaque est rapide : le fer et les métaux se dissolvent à l'état de bromures; le soufre, le phosphore, l'arsenic passent à l'état d'acides sulfurique, phosphorique, etc., et il reste un résidu qui contient le charbon et le silicium. On évapore à sec de manière à chasser l'eau et l'excès de brome, on reprend par de l'eau acidulée, on laisse en digestion à chaud pendant un certain temps, finalement on décante et on lave le résidu qu'on amène à sec en chauffant doucement, pour ne pas brûler le carbone, puis on pèse. On traite alors par l'acide fluorhydrique, on dessèche et l'on pèse de nouveau, ce qui donne séparément le carbone et le silicium.

Emploi de l'iode. — Avec l'iode l'opération s'effectue identiquement de la même manière; on opère en général sur 1 gramme de fer et 5 grammes d'iode auxquels on ajoute 5 grammes d'eau, puis on abandonne pendant une vingtaine d'heures. Au bout de ce laps de temps l'attaque est complète, et l'on peut séparer le carbone du silicium, comme on l'a dit précédemment.

DOSAGE A L'ÉTAT D'ACIDE CARBONIQUE

Pour doser le carbone à l'état d'acide carbonique, on commence en général par se débarrasser de la majeure partie du fer avec un dissolvant approprié, de manière à obtenir un résidu insoluble qui contienne tout le carbone : c'est ce résidu seul qu'on oxyde. Deux procédés donnent de bons résultats, ce sont ceux de Weyl et de Creath et Ullgren.

Méthode de Weyl. — Elle consiste à dissoudre le fer par voie galvanique. On prend un morceau de la fonte à analyser et on le plonge dans de l'acide chlorhydrique étendu, de manière à ce qu'il ne soit pas totalement immergé, puis on le relie par la partie qui émerge, au pôle positif d'une pile faible, l'électrode négative étant formée par une lame de platine dont on règle la distance à la fonte, de manière à transformer le fer en protochlorure. Un élément Bunsen est suffisant; avec une pile trop énergique, le fer pourrait devenir positif, ce qui arrêterait l'attaque et donnerait lieu à des pertes de carbone sous la forme de carbures d'hydrogène. Quand une quantité de fer suffisante a été dissoute, on retire le métal du liquide, on le lave pour en détacher le carbone, on l'essuie, on le sèche et on le pèse.

Son poids comparé au poids primitif donne celui du métal dissous. Le carbone isolé contient des impuretés, et en particulier du fer; on le recueille sur un filtre d'amiante, et après dessiccation on introduit charbon et filtre, avec de l'oxyde de cuivre, dans un tube à analyse où le dosage du carbone se fait exactement comme dans une analyse organique. Cette méthode donne de bons résultats; elle a l'avantage de ne pas exiger la pulvérisation préalable de la fonte, mais elle est un peu longue.

Méthode de Creath et Ullgren. — Ce procédé, aujourd'hui très employé, consiste à dissoudre le fer dans du chlorure double de cuivre et

d'ammoniaque. Il s'applique bien aux fers industriels sans exiger une division considérable du métal, mais il a l'inconvénient de ne pas réussir avec des substances difficilement attaquables, comme les fers chromés. Voici comment on opère :

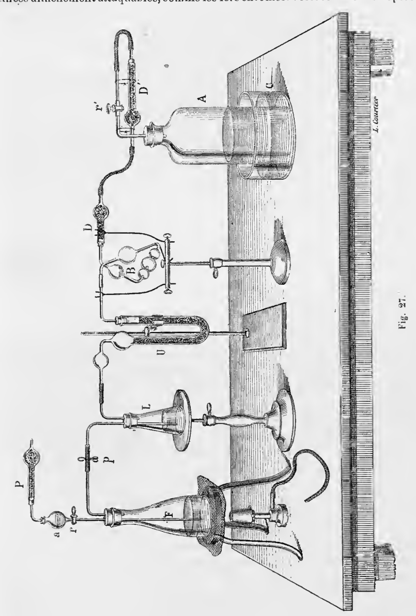


Fig. 27.

On dissout 300 grammes de chlorure double dans un litre d'eau, et on emploie 50 centimètres cubes de cette liqueur par gramme de fer analysé; l'attaque, qui a lieu à froid et dure environ une demi-heure, donne fréquemment au début

un précipité de cuivre qui se redissout ensuite. Pour séparer le charbon, on filtre sur de l'amiante, disposée dans un entonnoir de forme spéciale : c'est un tube de verre de 7 à 8 centimètres de long, de 4 millimètres de diamètre et étiré à une de ses extrémités en une pointe dans laquelle on place un fragment de verre par lequel l'amiante est retenue. On s'assure que le filtre ainsi constitué ne laisse rien passer de solide et on lave avec du chlorure double, puis avec de l'eau, jusqu'à ce que celle-ci soit bien exempte de chlore.

On introduit alors le tube et son contenu dans l'appareil que représente la figure 27, où se fait la transformation en acide carbonique avec le dosage proprement dit.

L'oxydation du carbone est obtenue au moyen d'un mélange d'acides sulfurique et chromique et se fait dans le ballon F, qui contient à peu près 300 centimètres cubes. L'entonnoir *e* renferme l'acide sulfurique, qu'on peut ainsi faire tomber à volonté sur l'acide chromique, et le vase L est un laveur à acide sulfurique qui, avec le tube U rempli de chlorure de calcium, est destiné à dessécher les gaz formés. L'acide carbonique est recueilli dans un tube à boules B rempli d'une dissolution de potasse qu'on pèse avant et après l'opération.

La partie A D de l'appareil est un aspirateur constitué par un vase de 8 litres environ privé de fond, et qui s'appuie sur un cristallisoir. Pour en faire usage, on verse de l'eau dans le cristallisoir C et on aspire par le tube à robinet du flacon jusqu'à ce que celui-ci soit rempli, puis on ferme le robinet ; si on l'ouvre au contraire, l'écoulement de l'eau déterminera une aspiration qui permettra, au début, de balayer l'appareil par un courant d'air exempt d'acide carbonique, et à la fin de l'analyse d'amener tout l'acide carbonique produit au contact de la potasse du tube à boules. Cet air puisé dans l'atmosphère sera débarrassé d'acide carbonique par le tube à potasse P. Des tubes D et D' remplis de substances desséchantes ou susceptibles d'absorber l'acide carbonique empêchent tout reflux de vapeur d'eau ou d'acide carbonique de l'aspirateur vers le tube à boules.

On introduit d'abord dans le ballon le carbone avec le petit entonnoir sur lequel il a été recueilli, puis l'acide chromique, enfin l'acide sulfurique par petites portions ; on chauffe de manière à avoir un dégagement lent de gaz qui assure une absorption complète de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique dans les appareils destinés à les recueillir.

II. DÉTERMINATION DU GRAPHITE

Nous avons déjà indiqué (p. 101) le procédé de Boussingault pour doser séparément le graphite ; on peut encore opérer de la manière que voici :

On dissout un poids déterminé de fonte dans de l'acide chlorhydrique ou sulfurique, le carbone combiné passe tout entier à l'état de carbures d'hydrogène tandis que le graphite reste inattaqué mélangé à de la silice; on opère la séparation de ces deux substances au moyen de l'acide fluorhydrique, comme nous l'avons indiqué plus haut (p. 102). Il est quelquefois difficile de détacher complètement le mélange du filtre, il faut alors les calciner ensemble à l'abri de

l'air, puis évaluer le poids de charbon que donne le filtre avec un second filtre aussi semblable que possible ; en retranchant le poids ainsi trouvé du carbone total recueilli, on en déduit le poids du graphite.

III. DÉTERMINATION DU CARBONE COMBINÉ

Méthode d'Eggertz. — Eggertz a fait connaître un procédé d'analyse rapide et simple fondé sur la colorimétrie. Par son procédé il faut peu de temps pour faire du carbone combiné dans les aciers une analyse suffisamment précise pour les besoins de l'industrie, qui tient moins à connaître la dose exacte du carbone qu'à comparer la teneur d'un acier à celles d'aciers types. Grâce à sa méthode, chaque coulée de métal est aujourd'hui analysée dans les usines et on peut immédiatement apprécier la qualité du métal obtenu; inversement un échantillon étant donné, on peut rapidement arriver à le reproduire. C'est à l'intervention de la méthode d'Eggertz qu'on doit d'être aujourd'hui absolument maître de la fabrication de l'acier, qui passait auparavant et à juste titre pour des plus capricieuses.

Le principe de la méthode est extrêmement simple : il s'appuie sur ce que le carbone combiné colore l'acide nitrique en jaune d'autant plus foncé que la quantité de carbone est plus grande, et sur ce que le graphite n'est pas attaqué par cet acide ; l'outillage, des plus simples, comprend :

1° Deux tubes à essais de 10 centimètres de long et 1 centimètre de large;

2° Deux éprouvettes de 30 centimètres cubes, ayant 12 millimètres de diamètre intérieur et 275 millimètres de haut, graduées de bas en haut en dixièmes de centimètre cube. Le diamètre intérieur et l'épaisseur des parois de ces deux éprouvettes doivent être exactement les mêmes;

3° Enfin, un acier type dont la teneur en carbone combiné ait été préalablement déterminée par une autre méthode.

On pèse alors un gramme de l'acier normal et un poids égal de l'acier à essayer, on place ces échantillons dans les tubes à essai et on verse sur chacun d'eux un demi-centimètre cube environ d'acide azotique pur bien exempt de chlore : il se produit une effervescence; quand elle s'arrête on ajoute de nouvel acide jusqu'à ce que la dernière portion ajoutée demeure sans action. On place alors les deux tubes dans un verre rempli d'eau et l'on chauffe au bain-marie vers 80 degrés. Au bout de deux à trois heures, et après de nouvelles additions d'acide, tout le carbone combiné est dissous et il ne reste plus en suspension que du graphite. On refroidit alors les tubes, puis on vide celui qui contient l'acier normal dans une des éprouvettes, en lavant le tube avec une quantité d'eau telle que le volume occupé soit d'autant de centimètres cubes que l'acier normal renferme de dixièmes pour 100 de carbone combiné. On mélange en agitant de manière à obtenir une teinte uniforme. Le tube renfermant l'acier à essayer est vidé de la même manière dans la deuxième éprouvette, et celle-ci étant placée à côté de la première devant une plaque de porcelaine pour mieux juger de l'égalité de teinte, on ajoute de l'eau jusqu'à obtenir ce résultat. Le nombre de centimètres cubes occupé par l'essai représente en dixièmes la teneur en carbone combiné.

La méthode d'Eggertz est une précieuse méthode industrielle, mais elle manque de sensibilité et le résultat dépend dans tous les cas de la vue de l'observateur; la méthode de Boussingault n'est pas non plus rigoureuse, le graphite n'étant pas absolument incombustible dans l'air. Si l'on veut analyser d'une façon précise le mélange des deux carbones auxquels les différentes méthodes précédentes nous ont conduit, il faut de toute nécessité avoir recours au procédé d'analyse indiqué par M. Berthelot et que nous décrirons à propos des charbons (p. 335).

Avant de passer au dosage des autres substances qu'on peut rencontrer dans les fers, nous allons indiquer une méthode due à M. Schlœsing qui permet de les doser toutes simultanément, c'est-à-dire sur un seul échantillon; on retrouvera dans cette méthode le caractère d'élégance et d'exactitude qui est le propre de toutes les méthodes d'analyse de ce savant éminent.

DOSAGE DES MÉTALLOÏDES DANS UNE FONTE

MÉTHODE DE M. SCHLŒSING. — Attaque du métal. — Le principe de cette méthode consiste à attaquer la matière à analyser par le chlore gazeux, qui transforme en chlorures tous les métaux et métalloïdes qu'elle contient, à l'exception du carbone, qu'on peut ainsi isoler. Pour séparer de la masse considérable de perchlorure de fer auquel on donne ainsi naissance, les quantités beaucoup plus faibles des chlorures métalloïdiques qui se forment en même temps, on utilise la propriété curieuse que possède le chlorure de potassium chauffé vers 300 à 400 degrés de retenir le perchlorure de fer, alors même que la température s'élèverait jusqu'au rouge sombre, tandis que les autres chlorures des métalloïdes, et en particulier celui de phosphore qui contracte combinaison avec le perchlorure de fer, se volatilisent, de telle sorte qu'il est possible de les condenser dans de l'eau où on effectue leur dosage.

L'appareil employé se compose essentiellement d'un tube en verre vert ABE (fig. 28) de 7 millimètres de diamètre intérieur environ et auquel on a donné la forme représentée à part dans la figure, de manière à présenter une ampoule D, dans laquelle on place l'eau destinée à la condensation des chlorures volatils.

On remplit le tube avec du chlorure de potassium parfaitement pur et sec, qu'on réduit en fragments de la grosseur d'une tête d'épingle, de manière à avoir une masse poreuse présentant une grande surface d'absorption; on tasse très légèrement une colonne de ce chlorure entre deux tampons d'amiante en employant environ 10 grammes de sel pour 1 gramme de substance analysée, et celle-ci est placée dans une nacelle de porcelaine *a* en avant de la colonne de chlorure alcalin, un dernier tampon d'amiante *b* empêche tout retour des vapeurs vers l'appareil à chlore.

Le chlorure de potassium employé ne doit contenir ni silice, ni sulfates, qui, en réagissant sur les chlorures, en oxyderaient une partie qui serait perdue pour l'analyse, puisque les produits ainsi formés ne sont pas volatils. Il est d'ailleurs facile de purifier le chlorure de potassium du commerce, il suffit de le dessécher de manière à rendre la silice insoluble, de reprendre par l'eau, et

de précipiter exactement par un sel de baryte tout l'acide sulfurique; on filtre après avoir fait bouillir, de manière à séparer la silice et la sulfate de baryte,

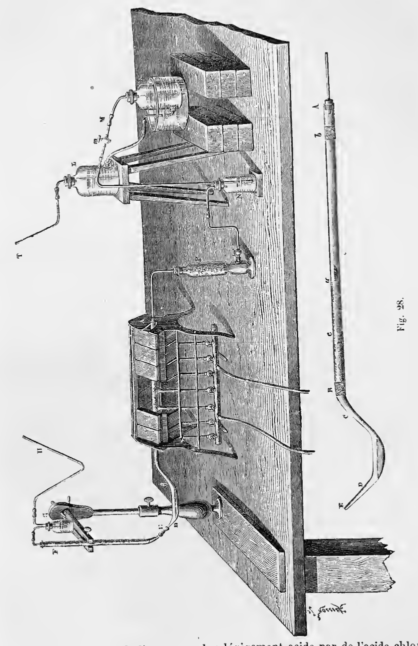


Fig. 28.

puis on fait cristalliser la liqueur rendue légèrement acide par de l'acide chlorhydrique.

Le tube contenant la substance est placé sur une grille à analyse et on le met en relation, par l'extrémité A, avec l'appareil producteur de chlore, auquel M. Schlœsing a donné une forme particulière, susceptible d'application dans une foule d'attaques du même genre. C'est un appareil continu, modèle Deville, constitué par deux flacons K et L à tubulure inférieure reliés par un caoutchouc; le flacon K contient du bioxyde de manganèse, l'autre de l'acide chlorhydrique; le premier est placé sur un valet de paille dans une marmite de fer remplie d'eau (1), de manière à pouvoir être chauffé au bain-marie, et le caoutchouc qui relie les deux flacons aboutit non pas à la tubulure inférieure du flacon à manganèse, mais à un tube de verre deux fois recourbé comme le montre la figure, de telle manière que ce caoutchouc ne soit jamais en contact avec l'eau chaude. Le tube à dégagement de chlore est incliné vers le flacon à bioxyde, de manière à y faire refluer la majeure partie de l'eau entraînée qui s'y condense, il porte un robinet qui permettra d'arrêter le courant gazeux quand on le jugera convenable; celui-ci traverse un petit flacon laveur N servant à apprécier sa vitesse, et de là il va se dessécher dans une éprouvette P remplie de chlorure de calcium desséché.

Pour se débarrasser de l'air contenu dans l'appareil, ce qui est indispensable, on fait monter l'acide chlorhydrique jusqu'en haut du flacon à bioxyde en ouvrant le robinet de dégagement, puis on ferme ce robinet et on chauffe l'eau du bain-marie à une température qui ne doit jamais dépasser 40 degrés; le chlore produit refoule l'acide, l'appareil se remplit de chlore pur, et en ouvrant modérément le robinet, on chasse l'air du laveur et de l'éprouvette à chlorure de calcium; on s'assure enfin que le chlore produit est totalement absorbable par la potasse. Ce résultat obtenu, on met en relation l'appareil à chlore et le tube à analyse préalablement desséché par un courant d'air sec, puis, après avoir introduit quelques centimètres cubes d'eau dans l'ampoule, on met l'extrémité du tube en relation avec une colonne verticale en verre F, contenant des fragments de porcelaine imbibés d'eau et destinés à arrêter les dernières traces de chlorures qui auraient échappé au liquide de l'ampoule. L'appareil se termine par un dernier laveur G en relation lui-même avec une cheminée d'appel.

On fait passer le courant de chlore dans tout l'appareil de façon à en balayer l'air, puis on allume le gaz sous la nacelle de manière à la chauffer modérément. L'attaque ne tarde pas à commencer, et bientôt le tube se remplit de vapeurs rouges de perchlorure de fer, qui sont absorbées par le chlorure de potassium, graduellement, et si complètement que la ligne de démarcation entre la partie du chlorure qui n'a pas encore absorbé de perchlorure de fer et celle qui en est saturée est parfaitement nette et chemine lentement dans le tube à mesure que l'opération se poursuit. Pendant ce temps, les chlorures des métalloïdes sont entraînés; parfois, au commencement de l'expérience, quand le tube n'est pas encore bien chaud, du chlorure de soufre et du perchlorure de phosphore se condensent entre le dernier tampon d'amiante et l'ampoule; on les fait facilement disparaître en chauffant légèrement cette portion du tube.

(1) Dans la figure, la marmite de fer a été remplacée par un cristallisoir en verre de manière à permettre de voir toutes les parties de l'appareil.

Quand le fer est entièrement chloruré, le tube s'éclaircit et prend une teinte vert clair; on chauffe alors énergiquement la colonne de chlorure de potassium afin de chasser les traces de chlorures volatils qu'elle aurait pu retenir, et souvent cette surchauffe fait apparaître un peu de perchlorure de phosphore, le plus facile à retenir en raison de la combinaison qu'il contracte avec le perchlorure de fer et qui est moins volatil que chacun des chlorures constituants. Bientôt il ne se forme plus aucun sublimé dans la portion qui précède l'ampoule, le tube est incolore ou légèrement vert, l'opération est terminée; on laisse alors refroidir tout en maintenant le courant de chlore, puis on détache l'ampoule par un trait de lime; on extrait la totalité de son contenu, ce qui exige en général l'emploi d'une dissolution de soude, si, comme cela arrive à peu près toujours, le métal renfermait du silicium; c'est dans la liqueur ainsi obtenue qu'on recherche les métalloïdes.

Pour obtenir de bons résultats, il convient d'effectuer l'attaque précédente à température assez basse; si en effet on allait jusqu'au rouge, et si, ce qu'on ignore toujours, le métal renfermait un peu d'oxyde, une partie du charbon pourrait brûler et la quantité qui en resterait dans la nacelle ne serait plus exactement celle que contenait l'échantillon. Quant au courant de chlore, il doit être réglé de manière à éviter toute rentrée de l'air dans l'appareil; mais, d'autre part, pour permettre une absorption complète des chlorures par l'eau de l'ampoule, il ne doit pas être trop rapide : en effet, le perchlorure de phosphore qui prend naissance est pulvérulent, et un courant gazeux trop rapide pourrait entraîner la poussière au-dessus du liquide de l'ampoule et même à travers les morceaux de porcelaine humides, ce qui fausserait l'analyse. M. Schlœsing a montré combien est difficile l'absorption par un liquide de poussières entraînées à son intérieur et cela même dans le cas le plus favorable, celui où le liquide est susceptible de s'unir avec la poussière entraînée en donnant lieu à une réaction fortement exothermique (1).

Analyse de la liqueur. — Elle contient des acides phosphorique, arsénique et sulfurique, de la silice, de la soude et de l'acide chlorhydrique provenant de la décomposition des chlorures par l'eau, enfin du chlore dissous.

On élimine aisément ce dernier, en chauffant le liquide dans une capsule de porcelaine, puis on se débarrasse de l'acide chlorhydrique en faisant bouillir avec de l'acide nitrique en excès.

Le chlore et l'acide chlorhydrique ayant complètement disparu, on verse dans la capsule une dissolution concentrée de nitrate d'argent et on évapore à sec,

(1) Si on fait passer de l'air chargé de vapeurs chlorhydriques à travers un laveur à ammoniaque, on constate que le gaz à sa sortie est encore très fortement chargé d'acide; cela tient à ce que l'acide entraîné est non pas à l'état gazeux, mais à l'état d'hydrate en suspension. Si l'on vient à vaporiser cet hydrate en faisant passer le courant gazeux dans un tube chauffé sur une grille, l'absorption par le laveur devient complète. Ces expériences déjà anciennes de M. Schlœsing relatives à la manière différente dont un corps déterminé est absorbé par un liquide, suivant que ce corps est ou non gazeux, ont reçu il y a quelques années une importante application en Angleterre pour condenser avec des appareils de dimensions restreintes les vapeurs chlorhydriques qui se produisent en abondance dans certaines usines. (Cours inédit du Conservatoire.)

après quoi on amène le nitrate juste à fusion. En présence des acides phosphorique et arsénique, il donne naissance à des sels à trois équivalents de base, pendant que l'acide nitrique est éliminé sous la forme de bulles gazeuses qui se dégagent à travers la masse. Quand le dégagement a cessé, on laisse refroidir, on reprend par l'eau bouillante qui dissout le nitrate d'argent en excès, le nitrate de soude et le sulfate d'argent; il reste alors dans la capsule la silice, l'arséniate et le phosphate d'argent qu'on sépare par filtration.

Soufre. — Dans la liqueur filtrée on précipite l'argent par un chlorure soluble, et seulement ensuite l'acide sulfurique par un sel de baryte, car en présenee d'argent le sulfate de baryte entraînerait un peu de sulfate d'argent.

Phosphore et arsenic. — Le précipité insoluble qui contient le phosphore, l'arsenic et la silice est soumis à l'action de l'acide nitrique qui dissout tout sauf la silice, du poids de laquelle on déduit celui du silicium.

Pour séparer ensuite les acides arsénique et phosphorique, on précipite l'argent par l'acide chlorhydrique et on pèse le chlorure d'argent. La liqueur filtrée est alors saturée par l'ammoniaque, puis par l'acide sulfhydrique, enfin acidulée par l'acide chlorhydrique; tout l'arsenic se précipite à l'état de sulfure entraînant un peu de soufre; on introduit ce précipité, après l'avoir lavé, dans un verre de Bohême avec de l'acide nitrique; on dissout par l'ammoniaque les traces de matière qui auraient pu rester sur le filtre et on les ajoute à cette liqueur, puis on fait bouillir; l'oxydation est complète, tout le sulfure passe à l'état d'acide arsénique, on évapore de manière à réduire à un petit volume et on filtre la liqueur pour séparer le soufre.

La solution primitive qui contenait l'acide phosphorique et l'acide arsénique est ainsi séparée en deux autres qui contiennent chacune un des deux acides, qu'on dose à l'état de sel ammoniaco-magnésien.

Carbone. — Le earbone est resté dans la nacelle mélangé à un peu de scorie que la fonte pouvait contenir, et souillé fréquemment par un mélange de chlorures de fer et de chlorures de manganèse. Pour doser le carbone on commence par chasser le chlore en chauffant la nacelle au bain de sable, puis on l'introduit dans un tube à analyse de 45 centimètres de long, contenant de la tournure de cuivre grillée, et suivi de deux tubes contenant, l'un du chlorure de calcium, l'autre de la potasse destinée à arrêter l'acide carbonique. Le tube étant porté au rouge sombre, on y fait passer un courant d'air sec bien dépouillé d'acide carbonique, le carbone combiné brûle et l'on peut par deux pesées successives du tube à potasse déterminer la quantité de ce carbone. Cela fait, on recommence la même opération, mais en employant un courant d'oxygène en place d'air; cette fois le graphite brûle et on peut le doser par le même procédé.

DOSAGE DES ÉLÉMENTS MÉTALLIQUES

Le manganèse, le chrome, l'aluminium, le tungstène pouvaient autrefois entrer accidentellement dans la constitution des fers; aujourd'hui on les y introduit à dessein et parfois dans des proportions considérables; c'est qu'en

effet le manganèse empêche les soufflures dans les pièces fondues et que l'aluminium produit le même résultat, mais avec une intensité bien plus considérable; le chrome augmente l'élasticité et la densité des aciers; le tungstène en accroît la dureté. On prépare aujourd'hui couramment dans l'industrie des ferro-manganèses à 80 p. 100, des ferro-chromes à 65 p. 100, des ferro-aluminiums à 10 et même 20 p. 100.

Enfin, à côté de ces éléments nous aurons à indiquer comment on reconnaît dans un produit sidérurgique le cuivre, le titane et le vanadium.

FERRO-MANGANÈSES

Manganèse. — Les éléments métalloïdes contenus dans un ferro-manganèse peuvent se doser par la méthode de M. Schlœsing; quant au manganèse voici comment on s'assure de sa présence et comment on peut le doser.

Pour déterminer qualitativement le manganèse, on attaque 10 grammes du métal par l'acide nitrique, on sature par le carbonate de soude en excès, on amène presque à sec et on décante dans un creuset d'argent où on continue à chauffer en allant à fusion; la moindre trace de manganèse se transforme en manganate alcalin qui colore la substance en vert.

I. Pour effectuer le dosage, Rivot attaque 5 à 6 grammes de métal par l'eau régale, et après avoir étendu la liqueur il en précipite le fer et le manganèse par l'ammoniaque, puis il lave et sèche le précipité. On porphyrise alors cette matière qui renferme le fer à l'état de sesquioxyde et le manganèse à l'état d'oxyde rouge et on fait avec elle un essai chlorométrique en la traitant par l'acide chlorhydrique, de manière à apprécier la quantité de chlore formée et par suite la quantité d'oxyde de manganèse contenue dans le précipité. On dose le chlore soit en le faisant arriver dans une dissolution de potasse et déterminant le titre alcalimétrique avant et après par la méthode de Gay-Lussac, ou bien on fait arriver le chlore provenant de la réaction dans une dissolution d'acide sulfureux dont on mesure le titre au permanganate après et avant l'expérience.

II. Un deuxième procédé consiste à dissoudre la fonte dans de l'acide chlorhydrique additionné d'un peu d'acide nitrique, et à filtrer après avoir étendu d'eau. Le liquide obtenu est additionné de chlorhydrate d'ammoniaque, saturé presque complètement avec de l'ammoniaque et enfin additionné de carbonate d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il se forme un léger précipité qui ne se redissolve plus. On porte la liqueur à l'ébullition pour chasser l'acide carbonique dissous, on laisse déposer, on filtre et on sépare ainsi le sesquioxyde de fer. Dans le liquide clair augmenté des eaux de lavage du sesquioxyde, on précipite le manganèse à l'ébullition par le carbonate de soude, on laisse déposer et on jette le précipité sur un filtre où il est lavé à l'eau bouillante, puis séché et calciné; de son poids on déduit celui du manganèse. Pour avoir le poids du fer, on sèche et on calcine de la même manière le sesquioxyde recueilli sur le premier filtre.

III. Enfin nous indiquerons, à propos des méthodes volumétriques et colorimétriques, deux procédés de dosage dus à MM. Deshayes et Osmond, qui permettent d'arriver plus rapidement à une évaluation exacte du manganèse.

Le tableau ci-dessous donne la composition de quelques substances renfermant du manganèse :

	FERRO-MANGANÈSE		SPIEGEL
Fer	38,500	8,250	76,600
Manganèse	64,450	85,500	18,100
Carbone	5,150	6,620	5,200
Silicium	0,062	0,093	»
Soufre	»	»	»
Phosphore	0,125	0,145	0,085

FONTES MANGANÉSÉES

	FONTE MIROITANTE DE MUNSEN	FONTE MIROITANTE DE St-LOUIS	FONTE SPÉCULAIRE DE HEFT	FERRO-MANGANÈSE DE TERRENOIRE N° 1.	FERRO-MANGANÈSE DE TERRENOIRE N° 2.
Fer	82,860	88,781	91,496	30,500	19,617
Manganèse	10,707	5,920	4,143	64,250	83,305
Carbone combiné.	4,323	4,040	3,905	5,650	6,214
Silicium	0,997	0,584	0,267	0,062	0,245
Soufre	0,014	0,035	0,189	traces	0,005
Phosphore	0,039	0,090	traces	0,125	0,178
Cuivre	0,006	0,046	traces	traces	0,016

FERRO-CHROMES

Le chrome entre accidentellement dans quelques fontes qui peuvent en contenir jusqu'à 2 p. 100; de plus, on l'introduit dans certains aciers dans la proportion de 0,1 à 1 p. 100, en mélangeant des aciers ordinaires avec des ferrochromes préparés spécialement pour cet usage, comme on fait pour les ferromanganèses, et qui peuvent contenir jusqu'à 70 p. 100 de chrome.

I. Méthode de Boussingault. — Lorsque, à cause de sa richesse en chrome, l'alliage n'est pas complètement attaquable par l'acide nitrique ou par l'eau régale, il faut avoir recours à l'action du bisulfate de potasse : 1 gramme de ferro-chrome est traité par 15 grammes de bisulfate de potasse dans un grand creuset de platine. Pour cela, après avoir liquéfié le sel, on le laisse refroidir jusqu'à ce qu'il soit devenu visqueux, puis on dépose le métal finement pulvérisé à sa surface. On chauffe lentement d'abord, puis on élève la température lorsque l'effervescence a cessé, et l'on termine par une chauffe au rouge cerise durant 10 minutes. Le creuset étant refroidi, on en détache le culot qui doit être homogène : s'il présentait quelques points noirs, cela indiquerait qu'il est resté de l'alliage non attaqué et il faudrait prolonger l'action de la chaleur. L'attaque terminée, le culot blanc verdâtre qu'on obtient est concassé grossièrement et mis en digestion à chaud dans trois quarts de litre d'eau distillée, où il se dissout rapidement; on

ajoute de l'ammoniaque pour précipiter l'oxyde de fer et l'oxyde de chrome, et le liquide, porté à l'ébullition, est maintenu à cette température pendant 5 minutes pour chasser l'excès d'ammoniaque. On verse alors sur un filtre sans plis, sur lequel le précipité est lavé deux ou trois fois avec de l'eau bouillante, puis après l'avoir laissé égoutter on le fait tomber dans une capsule de platine, où on le mélange avec 8 grammes de nitre et 2 grammes de carbonate de potasse. On dessèche au bain de sable, puis l'on pose la capsule sur un bec Bunsen et l'on calcine au rouge pendant un quart d'heure.

L'oxyde de chrome est ainsi complètement transformé en chromate de potasse, tandis que l'oxyde de fer reste insoluble. On épuise la matière par l'eau chaude et la liqueur filtrée, acidulée avec de l'acide acétique, est portée à l'ébullition pendant quelques minutes, puis filtrée pour séparer l'oxyde de fer très divisé qui passe quelquefois à travers le filtre par suite d'un lavage prolongé. On neutralise exactement par la potasse, puis on ajoute du nitrate de protoxyde de mercure. Après un repos de quelques heures, on recueille le précipité de chromate mercureux sur un filtre où il est lavé à l'eau bouillante, puis séché, et on le calcine dans une capsule de platine tarée. Il reste de l'oxyde de chrome d'un beau vert dont le poids, multiplié par 0,69, donne la quantité de chrome métallique contenu dans 1 gramme d'alliage. (Boussingault, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XV, p. 91 (5). 1878.)

II. Méthode de M. Baubigny.— M. Baubigny a indiqué une méthode de dosage du chrome qui réussit très bien à le séparer d'avec le fer. Le métal étant réduit en poudre, on le dissout dans l'acide nitrique ou l'eau régale, ou bien on l'attaque par le bisulfate de potasse de manière à séparer comme précédemment l'oxyde de fer et le sesquioxyde de chrome. Le mélange est alors traité par le procédé de Storer, avec un mélange d'acide nitrique et de chlorate de potasse. L'opération se fait dans un vase ouvert pour éviter tout danger d'explosion, mais recouvert d'un entonnoir pour arrêter les petites quantités de matière qui pourraient être projetées. Quand l'oxydation est complète, on refroidit la liqueur en y ajoutant de l'eau, et on précipite le fer par le bicarbonate de soude en très faible excès. Après repos on décante la liqueur sur un filtre et on lave par décantation avec de l'eau chargée de bicarbonate alcalin; en observant quelle portion du liquide total on sépare ainsi chaque fois, et notant le nombre des lavages, on estime facilement la limite supérieure de l'erreur à laquelle conduit ce mode d'opérer.

Si par exemple on enlève chaque fois les $\frac{9}{10}$ du liquide total et qu'on effectue quatre lavages, il est clair que la quantité de liqueur restant étant chaque fois de $\frac{1}{10}$, l'erreur sera plus petite que $\left(\frac{1}{10}\right)^4$.

Dans la liqueur claire on précipite le sesquioxyde de chrome en saturant le bicarbonate de soude par de l'acide sulfurique, ajoutant de l'ammoniaque et traitant ensuite par un courant d'hydrogène sulfuré; le sulfhydrate d'ammoniaque ainsi produit réduit l'acide chromique, on rend cette réduction complète en chauffant à l'ébullition. Finalement, l'oxyde hydraté obtenu est séparé par fil-

tration, mais il retient ainsi toujours de l'alcali et des sels alcalins dont il importe de le séparer totalement (1). Il faudra donc redissoudre l'oxyde obtenu dans l'acide chlorhydrique, le précipiter de nouveau par l'ammoniaque non en excès, l'oxyde de chrome étant un peu soluble dans cet alcali, et même en raison de cette solubilité il convient de chauffer quelque temps avant de filtrer, de manière à chasser l'ammoniaque libre. L'oxyde obtenu est alors calciné dans un creuset de platine qui doit être fermé, car il se produit à un certain moment de la calcination une vive incandescence, en sorte que si on avait une quantité notable d'oxyde, de petites parcelles de celui-ci pourraient être projetées hors d'un creuset ouvert.

Il est encore nécessaire de vérifier la pureté du produit ainsi obtenu, qui retient fréquemment un peu d'oxyde de fer. A cet effet, après l'avoir pesé on le redissout en le traitant de nouveau par l'acide nitrique et le chlorate de potasse, suivant la méthode de Storer. La liqueur obtenue est amenée à sec à 100 degrés, et reprise par un peu d'eau et une goutte d'ammoniaque qui précipite le fer, si la liqueur en renferme; ce métal est toujours en quantité extrêmement petite, le poids qu'on en trouve doit être retranché du poids trouvé primitivement pour l'oxyde de chrome impur.

COMPOSITION DE QUELQUES FERRO-CHROMES

	I	II	III	IV
Chrome	36,22	16,90	67,15	48,70
Carbone combiné	»	3,80	5,40	»
Graphite	»	»	»	»
Manganèse	»	0,33	»	»
Soufre	»	»	0,30	»

FERS OU ACIERS AU TUNGSTÈNE

Les fers au tungstène peuvent en contenir jusqu'à 40 p. 100, mais les aciers, qui sont seuls employés, en renferment seulement de 1 à 9 p. 100. Pour y doser le tungstène, on le transforme en acide tungstique.

L'attaque du métal se fait par l'eau régale et à chaud. Quand elle est terminée, ce qui peut exiger un temps assez long, on évapore à sec et on reprend par l'acide chlorhydrique; on obtient ainsi un résidu qui contient, outre l'acide tungstique, de la silice, du graphite et un peu de fer. On sépare ce résidu de son filtre, on le lave à l'acide chlorhydrique, on le sèche, puis on le fond avec un mélange de carbonates de potasse et de soude auxquels on ajoute un peu de salpêtre. La matière est ensuite reprise par l'eau, et la liqueur évaporée à siccité en présence

(1) Les alcalis et les sels alcalins, même le sulfate, calcinés avec l'oxyde de chrome peuvent l'oxyder partiellement, comme il est facile de le constater : en effet, en opérant une telle calcination, traitant par de l'acide nitrique bien exempt de produits nitreux, filtrant, évaporant à siccité et reprenant par de l'eau et une goutte de nitrate d'argent, on précipite toujours du chromate d'argent.

d'acide chlorhydrique à plusieurs reprises successives, filtrée, et le résidu insoluble lavé avec de l'eau chargée d'acide chlorhydrique, de manière à ne pas dissoudre d'acide tungstique. On incinère le filtre, on le calcine dans un creuset et on pèse. Enfin le résidu de la calcination étant mélangé avec du fluorure d'ammonium et quelques gouttes d'eau, on évapore à sec et on chauffe doucement d'abord, puis au rouge, de manière à faire disparaître la silice avec l'excès de fluorure d'ammonium. Une nouvelle pesée donne le poids de l'acide tungstique.

RECHERCHE ET DOSAGE DU CUIVRE DANS UNE FONTE

Pour reconnaître la présence du cuivre qui entre pour quelques millièmes dans certaines fontes, on en dissout un certain poids dans l'eau régale; on précipite le fer par l'ammoniaque, et dans la liqueur filtrée on ajoute après neutralisation une ou deux gouttes d'une dissolution de ferrocyanure de potassium qui donne avec le cuivre un précipité rouge brun. D'après Boussingault, ce réactif pourrait déceler $\frac{1}{50.000}$ de cuivre.

Mais la méthode ne vaut rien au point de vue quantitatif, l'oxyde de fer entraînant, toutes les fois qu'il se précipite en grande quantité, une partie des autres oxydes métalliques qu'une liqueur peut contenir.

Pour rechercher quantitativement le cuivre, on dissout 1 gramme de fer dans 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau. On fait bouillir et même on évapore à sec pour rendre la silice insoluble, on reprend par de l'eau chargée d'acide chlorhydrique et on filtre pour séparer, avec la silice, le graphite, etc. On ajoute de l'eau à la liqueur filtrée de manière à amener son volume à 50 centimètres cubes et l'on y fait passer pendant deux heures un courant d'hydrogène sulfuré : tout le cuivre se précipite à l'état de sulfure qu'on lave sur un filtre avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré jusqu'à ce que la liqueur qui passe ne contienne plus de fer. Le sulfure cuivrique est alors transformé en sulfure cuivreux par la méthode de Rivot (p. 55).

DOSAGE DU FER DANS LES FONTES ET DANS LES ACIERS

Méthode de Margueritte. — Si, comme on doit toujours chercher à le faire, on veut vérifier une analyse, il est indispensable de doser le fer. La précipitation à l'état de sesquioxyde par un carbonate alcalin ne donne pas de bons résultats, car il est impossible de laver complètement l'oxyde et de le débarrasser totalement de l'alcali. Le procédé le plus employé est une méthode volumétrique basée sur l'action oxydante du permanganate de potasse sur les sels ferreux :

$$Mn^2O^7, KO + 10\,FeO = 2\,MnO + 5\,Fe^2O^3 + KO$$

cette équation indique immédiatement la quantité de permanganate à employer et les conditions à remplir pour appliquer la méthode. Nous renverrons, pour la préparation de la liqueur normale et la prise de son titre, à l'article *Analyse volumétrique* (p. 436).

Un échantillon de 1 gramme est traité dans un matras d'essayeur par 25 centimètres cubes d'acide sulfurique au sixième. Si la matière est très carburée, aciers durs, fontes blanches (p. 98), il apparaît d'abord une substance noire, mais elle disparaît à la fin de l'opération après une ébullition soutenue, et finalement on obtient une liqueur claire, à moins que le fer analysé ne contienne du graphite. On remplit alors le matras d'eau préalablement bouillie et on verse le tout dans un vase à essai qui contient déjà 30 centimètres cubes d'acide sulfurique de même concentration que celui qui a servi à dissoudre le fer, puis on lave le matras à plusieurs reprises avec de l'eau bouillie et on ajoute les eaux de lavage au liquide principal qu'on étend de manière à l'amener à un volume déterminé d'avance (700 centimètres cubes) et marqué une fois pour toutes sur le verre par un trait au diamant.

La formule montre qu'il est indispensable que tout le fer soit à l'état de protoxyde. Or on pourrait craindre qu'au début de l'attaque ou pendant les lavages du matras il en passe un peu à l'état de sesquioxyde, et aussi que cette transformation ne soit rapide grâce au contact de la dissolution avec l'air. Il se forme en effet un peu de sesquioxyde quand on commence l'attaque du métal, mais en présence d'un excès de fer il est bientôt réduit, et d'autre part une solution de fer très acide telle qu'est celle que nous avons indiquée, qu'il s'agisse d'acide chlorhydrique, comme dans la méthode de Margueritte, ou d'acide sulfurique, peut être, l'expérience l'a montré, exposée à l'air pendant plusieurs heures sans présenter trace d'oxydation. L'acide sulfurique doit même, d'après Boussingault, être préféré à l'acide chlorhydrique à ce point de vue.

L'excès d'acide introduit a de plus l'avantage d'empêcher la suroxydation de l'oxyde de manganèse, et de diluer le sel ferrique produit dont la couleur propre ne masque plus l'apparition de la teinte rose du permanganate, indice de la suroxydation de tout le fer; ici encore l'acide sulfurique est préférable à l'acide chlorhydrique, la couleur de la dissolution dans l'acide sulfurique étant beaucoup moins apparente que dans l'acide chlorhydrique.

Margueritte a constaté d'ailleurs que la présence du zinc, du tungstène, du titane, du phosphore, du nickel, du cobalt, du chrome, du manganèse ne modifie en rien les résultats.

Des traces d'arsenic ne gênent pas, car elles disparaissent pendant l'attaque par l'acide sulfurique à l'état d'hydrogène arsénié; mais il n'en est pas de même du cuivre, et des expériences effectuées sur des quantités minimes de sulfate de cuivre ont montré qu'elles rendent impossible le dosage du fer par le permanganate de potasse. Quand on est en présence d'un métal cuprifère, ce qui d'ailleurs est assez rare, et ce dont on s'aperçoit comme nous l'avons indiqué plus haut (p. 115), il faut préalablement se débarrasser du cuivre, par exemple en le précipitant par du zinc et filtrant la liqueur.

ÉLÉMENTS GAZEUX CONTENUS DANS LES FONTES

La fonte solide retient des gaz qu'on en peut extraire en la chauffant dans le vide à température élevée, comme MM. Troost et Hautefeuille l'ont constaté. Un cylindre de fonte au bois pesant 500 grammes et porté à 800 degrés a donné en 190 heures 16cc,7 d'un gaz dont la composition est la suivante :

Acide carbonique	0cc,6
Oxyde de carbone	2 ,8
Hydrogène	12 ,3
Azote	1 ,0
	16cc,7

La quantité de gaz dissous est d'ailleurs variable, comme on devait s'y attendre, avec la durée plus ou moins prolongée du séjour du métal avec l'atmosphère environnante; des expériences directes effectuées sur le bloc précédent saturé à 800 degrés d'hydrogène ou d'oxyde de carbone, sous la pression de 0m,770, ont donné pour les gaz extraits après chacune de ces saturations successives :

	APRÈS SATURATION PAR	
	l'hydrogène.	l'oxyde de carbone.
Oxyde de carbone	1,1	14,7
Hydrogène	44,0	1,5
Azote	1,5	0,7
	46,6	16,9

La nature des matières associées au fer modifie notablement aussi la quantité des gaz dissous, comme le montre le tableau suivant, relatif à trois blocs de même poids chauffés à la même température de 800 degrés :

	FONTE AU BOIS	SPIEGEL	ACIER
Acide carbonique	0cc,6	0cc,0	0cc,05
Oxyde de carbone	2 ,8	0 ,0	1 ,40
Hydrogène	12 ,3	27 ,0	0 ,50
Azote	1 ,0	2 ,5	0 ,25
	16cc,7	29cc,5	2cc,20

ce qui explique l'emploi du ferro-manganèse pour empêcher les soufflures, la présence de ce métal facilitant la dissolution de l'hydrogène, tandis qu'elle élimine l'oxyde de carbone qui, lors de l'introduction du manganèse dans le Bessemer, vient brûler à la surface avec sa flamme bleue caractéristique.

COMPOSITION DE QUELQUES ÉCHANTILLONS DE FERS, ACIERS ET FONTES

FERS

	FER ANGLAIS DU PAYS DE GALLES	FER DU HARTZ	FER DE DANEMARK
Fer	98,904	98,963	98,775
Carbone	0,411	0,400	0,843
Silicium	0,084	0,014	0,118
Manganèse	0,043	0,303	0,054
Cuivre	»	0,320	0,068
Phosphore	0,401	»	»
	99,843	100,000	99,858

FONTES

	FONTES GRISES			FONTES BLANCHES	TRINITÉ
	Écosse.	Silésie.	Hongrie.		
Graphite	3,15	2,91	1,93	1,06	1,59
Carbone combiné	1,35	0,58	6,36	0,90	1,90
Silicium	2,74	3,10	2,75	0,11	0,58
Manganèse	2,40	traces	1,01	0,11	1,67
Phosphore	0,84	2,18	0,06	0,26	0,02
Soufre	1,27	0,01	0,02	0,96	0,02
Cuivre	»	»	»	»	»

ACIERS

	ACIER DE CÉMENTATION		ACIERS FONDUS		BESSEMER	MARTIN
	Anglais.	Français.	Français.	Anglais.		
Fer	98,72	98,27	99,14	99,32	98,671	»
Manganèse	»	»	»	»	0,536	0,340
Carbone	0,79	0,79	0,65	0,62	0,555	0,220
Silicium	0,15	0,15	0,04	0,03	traces	0,012
Soufre	»	»	»	»	0,116	0,005
Phosphore	0,34	0,79	0,07	0,03	0,117	0,069

FERS MÉTÉORIQUES

Les fers météoriques sont constitués par un certain nombre de composés définis que M. St. Meunier a pu séparer. Ce sont principalement :

1° Une masse générale formée d'alliages (M Meunier en compte au moins quatre), formés en presque totalité de fer et de nickel, et que pour cette raison il désigne sous le nom de fer nickelé ;

2° Du fer carburé laissant un dépôt par l'action des acides;

3° Du sulfure de fer ou troïlite;
4° Du phosphure de fer et de nickel (schreibersite);
5° Du graphite;
6° Un vernis extérieur;
7° Des grains lithoïdes de silicates généralement magnésiens;
8° Des gaz occlus, principalement de l'hydrogène;
9° Du fer chromé et du protochlorure de fer.

Cette énumération suffit pour montrer les difficultés d'une analyse complète.

La météorite à analyser est pulvérisée d'abord au mortier d'Abich, puis réduite au mortier d'agate en poudre aussi fine que possible. On prend un certain poids de cette poudre, on en extrait tout ce qui vient s'attacher à un barreau aimanté qu'on promène dans la masse, c'est-à-dire le fer nickelé et parfois un peu de sulfure de fer. Ce mélange est soumis une seconde fois à l'action du barreau aimanté pour en séparer les grains de silicates qui auraient pu être entraînés mécaniquement une première fois.

Pour doser le sulfure de fer on attaque la matière magnétique par de l'acide chlorhydrique, et on s'arrange de manière à recevoir l'hydrogène sulfuré qui se dégage dans un mélange de dissolutions de nitrate de cuivre et de nitrate d'argent additionné d'ammoniaque et placé dans des tubes de Liebig qu'on force le gaz à traverser. On peut encore oxyder la matière par l'eau régale, et dans la liqueur doser le soufre à l'état de sulfate de baryte.

L'action de l'acide chlorhydrique sur le fer météorique donne dans tous les cas une dissolution et un résidu. La dissolution est soumise à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré qui en précipite quelquefois un peu de cuivre et d'étain qu'on peut ainsi séparer, puis la liqueur filtrée est additionnée d'acide nitrique pour peroxyder le fer qu'on précipite complètement alors par l'ammoniaque, tandis que le nickel et le cobalt restent dans la liqueur. Celle-ci, séparée de l'oxyde de fer, est additionnée de sulfhydrate d'ammoniaque; les deux sulfures de nickel et de cobalt sont alors lavés, redissous dans l'acide nitrique, puis on opère la séparation des métaux comme il a été dit (p. 55).

L'oxyde de fer précipité n'est pas pur, il a entraîné à l'état de phosphate le phosphore de la substance; pour l'en séparer on le sèche, on le fond dans un creuset de platine avec son poids de carbonate de soude ou d'un mélange à parties égales de carbonate de potasse et de soude, on reprend par l'eau qui dissout la totalité du phosphate de soude formé, et dans la liqueur obtenue on dose le phosphore à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien (p. 83). L'oxyde de fer séparé est exempt de phosphore, mais il retient toujours un peu d'alcali; il faudra donc le redissoudre encore dans l'acide chlorhydrique et le reprécipiter par l'ammoniaque.

La partie insoluble dans l'acide chlorhydrique est noire et pulvérulente, elle renferme du graphite, du phosphure de fer, de la schreibersite, du fer chromé, du quartz, etc.; on fond ce résidu avec le double de son poids d'un mélange de deux parties de carbonate de soude pour une de nitrate de potasse; après refroidissement, on reprend par l'eau et on filtre; on obtient ainsi une liqueur et un résidu insoluble.

La liqueur contient le phosphore, le chrome et le silicium à l'état de phosphate, chromate et silicate. On l'évapore à sec pour rendre la silice insoluble, on reprend par l'eau afin de la séparer, puis dans la liqueur débarrassée de la silice on précipite l'acide phosphorique comme précédemment. Après séparation du phosphate ammoniaco-magnésien, on dosera le chrome à l'état de sesquioxyde par le procédé de M. Baubigny (p. 113).

Le résidu qu'a laissé le traitement au carbonate de soude renferme les bases qui étaient unies au chrome, au phosphore et au silicium, il est soluble dans l'acide chlorhydrique; on en séparera le fer, le nickel et le cobalt comme dans la première liqueur. Enfin, il conviendra de rechercher la magnésie et la chaux. Si l'acide chlorhydrique ne dissolvait pas intégralement le résidu, c'est que celui-ci contiendrait du graphite qu'il serait alors facile de doser.

Si l'on tient à l'analyse spéciale de chacun des corps définis dont nous avons mentionné la présence dans le fer météorique, il faut commencer par séparer mécaniquement ces différentes substances comme l'a fait M. Stanislas Meunier. Cette séparation effectuée, le procédé précédent s'applique évidemment à leur analyse.

COMPOSITION DE QUELQUES-UNES DES PARTIES CONSTITUANTES DES FERS MÉTÉORIQUES

	TÆNITE	KAMECITE	PLENITE	TROÏLITE	SCHREIBERSITE	GRAPHITE
Fer	85,0	91,9	91,12	62,38	57,11	2,4
Nickel	14,0	7,0	7,82	0,62	28,35	traces
Cobalt	»	»	0,43	»	traces	»
Phosphore	»	»	0,08	»	15,01	»
Cuivre	»	»	traces	traces	»	»
Silice	»	»	»	0,56	»	»
Soufre	»	»	»	35,67	»	»
Chaux	»	»	»	0,08	»	»
Magnésie	»	»	»	»	traces	»
Carbone	»	»	»	»	»	97,3
Formules probablos.	$Fe^6 Ni$	$Fe^{14} Ni$	$Fe^{10} Ni$ (?).	$(Fe,Ni)^7S^8$	$Fe^4 Ni Ph$.	

Enfin l'analyse du vernis extérieur, qui est complètement oxydé, a donné :

Sesquioxyde de fer	68,93
Protoxyde de fer	28,12
Protoxyde de nickel	2,00
Protoxyde de cobalt	traces
	99,05

CHAPITRE V

OXYDES

Nous examinerons dans ce chapitre l'analyse d'un certain nombre de produits oxydés présentant un intérêt spécial, soit parce qu'ils se trouvent dans la nature où quelques-uns sont des minerais métalliques importants, soit parce qu'ils sont employés dans les arts. Dans le premier cas nous aurons à rechercher les impuretés les plus ordinaires; dans le deuxième, les falsifications les plus fréquentes. Nous indiquerons aussi les moyens rapides par lesquels on effectue dans l'industrie l'*essai* d'un certain nombre de ces matières, c'est-à-dire la détermination de la partie utile.

De l'analyse des produits oxydés obtenus dans les laboratoires, il y a peu de chose à dire. Les oxydes sont une des formes les plus fréquemment employées pour les dosages. Pour chaque métal on a fait choix de ceux dont la composition a été établie avec soin par synthèse et par analyse pour y rapporter ensuite tous les autres du même métal.

L'oxyde choisi pour un dosage doit être stable dans les conditions où l'on opère, inaltérable à l'air; il devra pouvoir être desséché sinon calciné sans altération; insoluble si l'on en opère la séparation en présence de dissolvants.

De cette manière bien naturelle d'avoir choisi l'oxyde d'un métal auquel on ramènera les autres, découlent immédiatement les opérations qu'on devra faire subir à ceux-ci pour obtenir leur composition. L'action de la chaleur, celle des réducteurs ou des oxydants seront employées suivant le cas.

Action de la chaleur. — L'action de la chaleur réduira à un degré inférieur d'oxydation les peroxydes alcalino-terreux, ceux de manganèse, de nickel, etc.; parfois, comme avec les métaux précieux, la réduction par la chaleur seule permettra d'arriver au métal. Mais dans d'autres cas, en présence de l'oxygène de l'air, la calcination peroxydera un certain nombre d'oxydes inférieurs: ceux de fer, de cuivre, etc., en sont des exemples.

Action des réducteurs. — L'analyse d'un oxyde se fait souvent en le ramenant à l'état de métal à l'aide des réducteurs dont les principaux sont l'hydrogène, le charbon, les métaux, les cyanures alcalins, etc. Le charbon est surtout employé dans les essais industriels, puisque c'est en somme la réduc-

tion par le charbon qui constitue la principale méthode de traitement des minerais oxydés. L'hydrogène est d'un maniement commode, auquel sa volatilité donne une supériorité marquée sur les autres réducteurs comme les cyanures alcalins qui introduisent fréquemment dans les analyses des matières étrangères, difficiles à séparer.

Action des oxydants. — Les plus employés sont l'acide nitrique, l'eau régale, l'acide nitrique et le chlorate de potasse, les substances fondues, alcalis, nitrates, chlorates, les peroxydes, les permanganates, etc.

CHAUX

Impuretés. — Les chaux provenant de calcaires plus ou moins purs contiennent toujours des silicates, de la magnésie, de l'oxyde de fer; enfin, suivant le temps plus ou moins long pendant lequel elles ont pu être exposées à l'air, ou suivant que la calcination des calcaires a été plus ou moins complète, une quantité variable de carbonate de chaux et d'eau. Nous n'indiquerons ici que le procédé de dosage de la chaux libre, renvoyant pour les autres dosages à la méthode d'analyse des calcaires que nous indiquons plus loin (p. 201).

Détermination de la chaux libre. — L'échantillon moyen de la chaux à analyser est réduit en poudre fine dont on pèse 2 à 3 grammes qu'on introduit dans un flacon de 200 centimètres cubes, en opérant rapidement pour éviter que la chaux ne fixe de l'acide carbonique.

D'autre part on fait bouillir une dissolution de nitrate d'ammoniaque moyennement concentrée, de manière à lui faire perdre l'acide carbonique qu'elle pourrait tenir en dissolution, et on l'introduit chaude dans le flacon qui contient la chaux. On ferme aussitôt celui-ci avec un bouchon de liège et on agite de manière à activer la réaction. Quand elle est terminée, ce qui demande un temps très variable avec la nature de la chaux, on laisse déposer et on décante rapidement la liqueur au moyen d'un siphon préalablement rempli d'eau bouillie; on remplace le liquide enlevé, par de l'eau bouillie, on décante une seconde fois et l'on recommence encore l'opération pour enlever tout le nitrate de chaux ammoniacal; mais il ne faut pas multiplier par trop les lavages, les silicates insolubles étant lentement attaqués par l'eau. Cela fait, on ajoute à la liqueur un excès d'oxalate neutre d'ammoniaque qui précipite toute la chaux à l'état d'oxalate, et comme celui-ci se rassemble lentement, on hâte le dépôt en chauffant le liquide. L'oxalate de chaux rassemblé sur le filtre est lavé à l'eau chaude, desséché et enfin calciné dans un creuset de platine, en chauffant graduellement sans dépasser le rouge sombre, de manière à transformer l'oxalate en carbonate que l'on pèse; on peut aussi porter pendant environ un quart d'heure le creuset au rouge blanc, de manière à n'avoir plus que de la chaux, dont le poids donnera immédiatement la quantité cherchée.

OXYDE DE ZINC

Les principales falsifications de l'oxyde industriel sont des carbonates de

chaux, de zinc et surtout de plomb, parfois aussi du sulfate de baryte et du plâtre.

Plomb. — On attaque 1 à 2 grammes de matière par l'acide nitrique étendu et en excès qui laisse un résidu constitué par les sulfates insolubles, et dans la liqueur filtrée on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite le plomb à l'état de sulfure; celui-ci est séparé, lavé, puis dissous dans de l'acide nitrique, auquel on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique, enfin cette dissolution évaporée à sec, puis calcinée doucement, laisse tout le plomb à l'état de sulfate, qu'on pèse.

Zinc. — La liqueur de laquelle on a séparé le plomb est neutralisée par l'ammoniaque et additionnée d'un excès de sulfhydrate d'ammoniaque; le sulfure de zinc se dépose lentement. On décante la liqueur claire sur un filtre pour n'y jeter qu'en dernier lieu le précipité afin d'avoir une précipitation complète et une filtration plus rapide, puis le sulfure desséché est calciné dans un petit creuset de platine, humecté avec quelques gouttes d'acide nitrique, enfin desséché et calciné de nouveau, en ayant soin de projeter dans le creuset, pendant la calcination, un peu de carbonate d'ammoniaque. De cette manière tout le soufre est éliminé et il reste de l'oxyde de zinc facile à peser.

Chaux. — Quant à la chaux on la dosera dans la liqueur séparée du plomb et du zinc, au moyen de l'oxalate d'ammoniaque, comme on l'a dit plus haut (p. 122); si on constate la présence de cette base, il sera bon de rechercher dans la liqueur finale l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum, un peu de sulfate de chaux ayant pu se dissoudre lors de l'attaque par l'acide nitrique.

Le résidu insoluble dans les acides peut contenir des sulfates de baryte et de chaux. On le traite par une dissolution de carbonate ou de bicarbonate de potasse, qui change le sulfate de chaux en carbonate, tandis qu'elle laissera le sulfate de baryte complètement inattaqué.

Au bout d'une douzaine d'heures la transformation est complète; on filtre la matière ainsi transformée, on la lave avec une dissolution étendue de carbonate de potasse, puis avec de l'eau pure jusqu'à ce que la liqueur qui passe ne renferme plus d'acide sulfurique. Enfin le précipité est traité à froid avec son filtre par l'acide chlorhydrique étendu, pendant qu'il est encore humide; le carbonate de chaux se dissout et le sulfate de baryte qui reste inaltéré est lavé et pesé. Quant à la chaux on la précipite, après neutralisation du liquide, par l'oxalate d'ammoniaque.

MINERAIS DE FER

Prise de l'échantillon. — Nous avons indiqué (p. 8) les précautions à suivre pour obtenir un échantillon moyen du minerai à analyser.

Différents minerais de fer. — Les minerais oxydés sont les plus répandus des minerais de fer. Ils sont tantôt anhydres, tantôt hydratés.

Les minerais anhydres se divisent à leur tour en minerais oxydulés et minerais oxydés anhydres.

Les minerais *oxydulés* sont constitués par de l'oxyde magnétique, quelquefois pur, le plus souvent associé à de petites quantités de gangue quartzeuse, de pyrites de fer et de cuivre, de phosphore, de soufre, de titane et de manganèse. Les pyrites sont d'autant plus nuisibles qu'elles sont en quantité trop faible pour qu'on puisse les faire disparaître par les procédés ordinaires de la déphosphoration. Les minerais oxydulés contiennent toujours plus de 60 p. 100 de fer et leur teneur peut atteindre 70 p. 100.

Les fers *oxydés anhydres* sont formés par du sesquioxyde de fer. Les principales variétés sont connues sous les noms de fer oligiste, hématite rouge et fer oxydé rouge. Le fer oligiste dont le gîte le plus célèbre est celui de l'île d'Elbe est cristallisé, il est parfois associé au fer magnétique, sa gangue est en général composée de silice et de silicates terreux. L'hématite rouge et le fer oxydé rouge sont amorphes. L'hématite en masses fibreuses ou concrétionnées constitue des amas puissants; le fer oxydé rouge, moins pur que l'hématite, est fréquemment associé à une gangue quartzeuse, quelquefois calcaire. Il renferme parfois des fossiles et dans ce cas du phosphore.

Les minerais hydratés sont moins riches que les minerais anhydres, alors même qu'on les considère indépendamment de la gangue. Celle-ci n'est plus siliceuse comme dans les minerais anhydres, mais argileuse ou argilo-calcaire; et tandis que les minerais anhydres sont en général compacts, les minerais hydratés sont ordinairement friables et par suite plus faciles à traiter, quelquefois même ils sont en grains.

Les principales variétés de minerais hydratés sont l'hématite brune et les limonites : la première contient fréquemment du manganèse; les limonites renferment souvent des fossiles et par conséquent du phosphore; quelquefois elles se présentent en grains et prennent le nom de minerai oolithique ou pisolithique suivant la grosseur des grains. Les minerais pisolithiques sont en général mélangés de marne ou d'argile formant une gangue peu consistante; celle des minerais oolithiques est calcaire.

Connaissant les principaux minerais et la nature habituelle de leur gangue, nous allons pouvoir indiquer comment s'effectue l'essai et l'analyse de l'un déterminé.

ESSAI DE FER

L'essai de fer a pour but de déterminer la quantité de fonte que donnera au haut fourneau le minerai considéré. Le principe de la méthode consiste à réduire l'oxyde par le charbon en présence de fondants, dont la nature varie avec la gangue déjà associée au minerai, et destinés à scorifier les substances avec lesquelles il peut se trouver mélangé ou combiné.

Matériel employé. — L'essai de fer se fait en général dans des creusets brasqués; ils ont sur les autres l'avantage de permettre de détacher la scorie et le culot métallique avec facilité, et celui de résister plus facilement à la tem-

pérature élevée que nécessitent les essais; par contre, le métal qu'on obtient peut contenir une quantité considérable de charbon.

Pour fabriquer un creuset brasqué on fait choix d'un creuset de Hesse,



Fig. 29.

dans lequel on introduit une pâte faite avec du charbon de bois pulvérisé et de la mélasse en proportions telles, qu'on obtienne une matière pâteuse ne collant pas aux doigts; après avoir rempli le creuset de cette pâte, on fait pénétrer dans

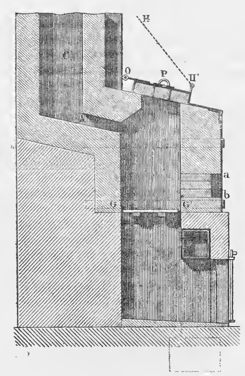


Fig. 30.

la masse un outil particulier (un *moine*) en buis ou en laiton (fig. 29) destiné à former une cavité de forme convenable, et on le fait pénétrer dans le charbon, jusqu'à ce qu'il ne reste plus au fond qu'une épaisseur de brasque de $2^{cm},5$

environ, en lui imprimant un léger mouvement de rotation, de manière à lisser les parois qui doivent avoir environ 1 centimètre d'épaisseur. On prépare d'avance un certain nombre de ces creusets qu'on dessèche à température peu élevée.

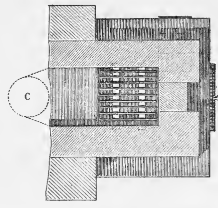


Fig. 30 *bis*.

Pour les chauffer (on effectue toujours plusieurs analyses à la fois), on se sert d'un fourneau à vent. Les figures 30 représentent les coupes longitudinale et transversale et le plan d'un des modèles les plus usités.

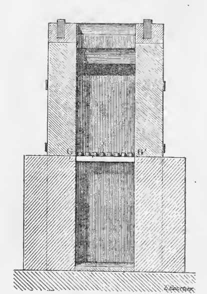


Fig. 30 *ter*.

Ce fourneau, tout en briques réfractaires, communique avec une cheminée d'appel par un conduit S qui permet de régler le tirage, et il porte deux ouvertures : l'une supérieure fermée par un couvercle P en briques refractaires

maintenues dans une garniture métallique qu'on peut manœuvrer facilement, grâce à une chaîne H H' passant sur une poulie et munie d'un contrepoids : c'est par là qu'on introduira le combustible. L'autre ouverture *ab* est placée à la hauteur de la grille, dont les barreaux sont mobiles : elle sert à introduire les creusets, au moyen d'une pince d'une forme spéciale.

Marche de l'essai. — Le minerai ayant été réduit en poudre fine au mortier d'acier, on en prend un poids qui varie de 2 à 5 grammes. On le mélange dans une capsule de porcelaine avec la quantité de flux noir convenable et un fondant approprié, et on introduit le tout dans le creuset brasqué; on tasse la matière, on finit de remplir avec de la brasque, puis le creuset est muni de son couvercle, luté et placé dans le fourneau vide sur un fromage de 2 à 3 centimètres de haut. La porte *a b* ayant été fermée avec des briques réfractaires, on remplit le fourneau de charbon jusqu'au niveau du tuyau de tirage, et on allume par la partie supérieure, de manière à échauffer lentement le creuset et à éviter une scorification trop considérable de l'oxyde de fer. Il convient même, pour obtenir plus certainement ce résultat, de fermer en partie la clef de tirage de manière à faire durer la période d'allumage une demi-heure environ, puis on ouvre le registre, et on laisse la température s'élever progressivement jusqu'au rouge blanc, en ajoutant du charbon de temps à autre pour maintenir les creusets entièrement plongés dans le combustible incandescent. Au bout d'une heure de chauffe, on cesse d'entretenir le feu et quand le fourneau est froid on en retire les creusets en démasquant l'ouverture *a b*.

Le creuset froid étant brisé, on en détache facilement un culot métallique et une scorie qu'on recueille séparément. Cette dernière est broyée dans un mortier pour mettre à nu les petits globules de métal qu'elle a pu retenir et qu'on sépare en promenant un aimant dans la poudre obtenue; ces grains métalliques devront être réunis au culot et pesés avec lui.

Choix des fondants. — Avant de passer à l'examen du culot, disons un mot du choix des fondants qui est peut-être la question la plus délicate qu'on ait à résoudre dans un essai de cette nature. Ce choix dépend, nous l'avons dit, de la nature de la gangue. Les nombreux essais de fer effectués jusqu'ici ont permis de fixer de la manière suivante la nature et la quantité du fondant à employer :

1° Pour les minerais dont la gangue est indistincte : une demi-partie d'un mélange à parties égales de verre et de carbonate de chaux pulvérisés.

2° Pour les minerais à gangue quartzeuse : 0,5 à 0,7 d'un mélange formé de 1 partie d'argile pour 2 de carbonate de chaux, au cas où le minerai n'est pas alumineux. S'il l'était, la même quantité d'un mélange formé de 1 partie de verre pour 4 parties de carbonate de chaux pulvérisés.

3° Pour les minerais à gangue argileuse : 0,4 à 0,6 d'un mélange de 1 partie de verre pour 2 de carbonate, si le minerai contient peu de silice; dans le cas contraire, 0,25 à 0,4 de carbonate de chaux.

4° Enfin, si la gangue est calcaire : 0,3 à 0,5 d'un mélange de 1 partie de kaolin avec 2 de quartz.

Si donc la composition de la gangue est connue, on n'aura pas d'embarras;

mais il peut arriver que le minerai considéré soit traité pour la première fois et que la nature de sa gangue soit inconnue; dans ce cas, il convient d'en faire un examen préliminaire en opérant soit par voie sèche soit par voie humide.

Par voie sèche, l'opération consiste simplement à effectuer un certain nombre d'essais, comme nous l'avons indiqué, mais avec des fondants différents. La considération du laitier obtenu permettra de reconnaître celui qui aura fourni les meilleurs résultats.

Par voie humide, on fait une analyse approximative de la gangue et l'on en déduit la composition du fondant, en se basant sur ce fait qu'un bon laitier est un bisilicate d'alumine et de chaux dont la composition doit être comprise entre les limites suivantes : 0,45 à 0,60 de silice, 0,20 à 0,35 de chaux, 0,12 à 0,25 des autres bases. La proportion de ces dernières que le laitier doit renfermer varie avec leur nature : l'alumine ne doit pas dépasser 0,15, la magnésie 0,25, etc. Dans le cas d'un minerai manganésifère, dès que la proportion d'oxyde dépasse 0,15, une partie du métal reste dans le culot et conduit à une évaluation exagérée du fer.

Dès lors, voici comme on opère :

1° On calcine au rouge 10 grammes de minerai pulvérisé et on évalue la perte de poids qui représente celui de l'eau et de l'acide carbonique.

2° On traite 10 grammes de minerai par de l'acide acétique, qui dissout les carbonates de chaux et de magnésie. En desséchant et pesant le résidu, on a le poids de ces deux substances.

3° Enfin, sur une dernière prise d'échantillon de 10 grammes, on verse de l'acide chlorhydrique et on fait bouillir; seuls l'argile et le quartz restent insolubles; il est donc facile d'en évaluer la quantité, et l'on possède alors tous les éléments nécessaires pour déterminer la composition du fondant.

Examen de l'essai. — Un essai bien réussi doit donner une scorie de couleur claire, et un culot résistant dont la cassure varie du gris au blanc. Si les fondants sont trop basiques, la scorie est pierreuse ou terreuse, le culot fragile est saturé de graphite, dont les lames traversent sa masse et couvrent sa surface, par suite il est trop lourd. Avec des fondants trop siliceux on a une scorie verte ou noire et un culot malléable mais trop léger.

Il n'est pas jusqu'à la présence du manganèse, du soufre, du phosphore, du titane, qui ne puisse se reconnaître à l'aspect du culot si l'on a quelque habitude de ce genre d'opération. Avec le manganèse, la cassure est blanche, la scorie violette ou verte; avec le soufre, la surface du métal présente de petites dépressions caractéristiques, la cassure est teintée ou blanche; avec le phosphore, le culot est lisse et fragile; enfin, avec le titane sa surface présente des reflets cuivrés.

On le voit, une grande habitude est indispensable pour effectuer convenablement un essai de fer, et c'est là un inconvénient inhérent à la plupart des déterminations par voie sèche mais en même temps, un essai effectué dans de bonnes conditions permet d'obtenir rapidement des renseignements suffisamment précis pour la pratique industrielle, sur la valeur d'un minerai et la nature des impuretés qu'il peut contenir. Néanmoins l'essai par voie sèche est devenu insuf-

fisant aujourd'hui en raison de la complexité des minerais qu'on traite directement au haut fourneau et dans lesquels on doit déterminer rigoureusement la proportion d'éléments tels que le phosphore, dont la présence ne fait plus rejeter les minerais qui en contiennent.

ANALYSE PAR VOIE HUMIDE

MÉTHODE PAR LE CARBONATE D'AMMONIAQUE. — Les minerais de fer peuvent contenir, outre le fer, l'eau et l'acide carbonique, du manganèse, du chrome, de l'alumine, de la chaux, de la magnésie, du cuivre, du plomb, de l'arsenic, de l'antimoine, du zinc, du cobalt, du nickel, du titane, du phosphore et du soufre, enfin de la silice. Mais le manganèse, le chrome, l'alumine, la silice, la chaux, la magnésie, le phosphore et le soufre se rencontrent seuls dans l'immense majorité des cas.

Attaque du minerai et dosage de la silice. — Le minerai doit être réduit en poudre impalpable au mortier d'agate, puis on le sèche à 120 degrés environ, de manière à déterminer la quantité d'eau qu'il contient; en calcinant ensuite au rouge, on évalue la quantité d'acide carbonique.

Cela fait, on attaque de 5 à 10 grammes de minerai dans une fiole par de l'eau régale, en chauffant doucement.

De tous les minerais, le fer oxydulé est celui qui résiste le plus; on active sa dissolution en ajoutant à l'eau régale de petites quantités de chlorate de potasse; on dissout ainsi tous les éléments qui constituent le minerai, sauf la silice qui reste insoluble. Pour la séparer, on évapore la liqueur presque à sec, on reprend par l'eau aiguisée d'acide nitrique, et on jette sur un filtre qu'on lave à l'eau distillée; la silice obtenue doit être parfaitement blanche, elle est parfois cependant colorée en rouge plus ou moins foncé par des traces de fer. Pour les lui enlever, on la calcine avec son filtre et on la traite au creuset de platine avec environ cinq fois son poids de carbonate de potasse et de soude; on reprend la masse refroidie par de l'eau, on décompose les carbonates en ajoutant un acide avec précaution, on évapore à sec pour rendre la silice insoluble, on reprend par l'eau acidulée et on jette le tout sur un filtre qui, cette fois, sépare une silice incolore. Le liquide qui a filtré et les eaux de lavage sont ajoutés à la liqueur primitive; la silice est pesée après dessiccation et calcination.

Dosage du fer. — Il se fait par la méthode volumétrique indiquée en 1846 par Margueritte et qui consiste essentiellement à ramener le fer au minimum d'oxydation, et à mesurer la quantité de liqueur titrée de permanganate de potasse nécessaire pour l'oxyder. Un calcul très simple donne alors la teneur en fer. Nous avons vu que dans l'essai par voie sèche le métal obtenu est non pas du fer, mais une fonte qui peut contenir, outre le charbon, du manganèse, du soufre... bref, toutes les impuretés du minerai; d'autre part, le dosage en poids de l'oxyde de fer, outre qu'il exige une certaine habileté, est, dans le cas particulier des minerais de fer, assez long et pénible. La méthode de Margueritte joint au con-

traire à une rigueur absolue une grande simplicité dans les opérations qui sont les suivantes :

1° Réduction du fer au minimum d'oxydation;
2° Préparation de la liqueur normale de permanganate de potasse;
3° Détermination du fer contenu dans la liqueur.

1° Pour réduire une solution d'un sel de sesquioxyde de fer, il suffit, ou d'y placer une lame de zinc, ou d'y verser soit de l'acide sulfureux soit un sulfite qui déterminent une réduction *totale*, comme des expériences directes l'ont montré.

Si l'on emploie de l'acide sulfureux, il ne faut pas qu'il en reste en excès dans la liqueur: le premier effet du permanganate serait de l'oxyder; or, comme il est difficile de n'ajouter que la quantité de réactif juste suffisante, il sera préférable d'en verser un excès qu'on éliminera ensuite par une ébullition maintenue pendant environ 10 minutes. L'emploi du zinc est préférable en ce qu'il évite cet inconvénient; de plus, ce métal n'agit pas sur l'acide arsénique et le bioxyde de cuivre, comme le fait l'acide sulfureux qui, lorsque ces substances existent dans le minerai, donne un titre trop élevé, les premières portions de permanganate étant employées à oxyder l'acide arsénieux et les sels de sous-oxyde de cuivre. On prend environ 6 grammes de tournure de zinc bien exempt de fer pour 1 gramme de minerai.

Le sel de fer au minimum en liqueur acide peut être conservé plusieurs heures sans qu'on puisse y constater la moindre trace de peroxyde.

2° Nous renverrons, pour la préparation de la liqueur normale, à l'article « Analyse volumétrique » (p. 436).

3° La liqueur de fer au minimum doit être *presque* incolore, la présence du nickel, du cobalt, du chrome pouvant lui communiquer une légère teinte, mais dans aucun cas elle ne devra présenter la plus faible coloration jaunâtre qui accuserait la présence du fer au maximum et une réduction incomplète.

On la filtre et on lave le filtre avec de l'eau, de manière à étendre à environ 700 à 800 centimètres cubes. C'est alors qu'on verse goutte à goutte la dissolution de permanganate jusqu'à l'apparition d'une coloration rose persistante.

Détermination du degré d'oxydation. — Il ne suffit pas, pour la pratique industrielle, de doser le fer : il faut encore déterminer à quel état il entre dans le minerai. La méthode de Margueritte permet de résoudre rapidement cette question; il suffit en effet de faire un deuxième essai sur la même quantité de minerai et de déterminer le titre aussitôt la dissolution effectuée, on obtient ainsi la quantité de fer qui se trouvait à l'état de protoxyde. Pour empêcher toute trace de fer de se peroxyder, il est même bon d'ajouter dans la fiole où se fait la dissolution un peu de bicarbonate de soude, de manière à créer au-dessus de la liqueur une atmosphère d'acide carbonique.

Dosage des autres éléments. — Silice. — Le minerai étant dissous, on peroxyde le fer par l'acide nitrique, on évapore à sec, et l'on reprend par l'eau acidulée, de manière à séparer la silice, comme nous l'avons précédemment indiqué.

Dans la liqueur obtenue on ajoute une quantité de sel ammoniac telle que pour 1 partie de protoxyde de manganèse il y ait au moins 20 parties de sel ammoniac. Si la composition du minerai est inconnue, on emploie 5 grammes de chlorhydrate par gramme de minerai dissous, en verse alors avec précaution dans la liqueur une dissolution concentrée de carbonate d'ammoniaque jusqu'à ce qu'une goutte de ce réactif donne un léger précipité qui ne se redissolve pas par l'agitation. Si l'on avait introduit un peu trop de carbonate, il faudrait redissoudre le précipité avec de l'acide chlorhydrique et recommencer la neutralisation avec plus de soin. On obtient de cette manière une liqueur rouge foncé qu'il suffit de faire bouillir dans une capsule de porcelaine pour en précipiter totalement le fer, l'alumine, l'acide phosphorique, l'arsenic et l'antimoine, tandis que le manganèse, la magnésie, la chaux, le soufre et le cuivre restent dans la liqueur.

Le liquide bouillant est décanté sur un filtre et le précipité lavé avec de l'eau bouillante contenant du chlorhydrate d'ammoniaque, jusqu'à ce que le liquide qui filtre évaporé sur du platine ne laisse pas de résidu. Le précipité est alors calciné après dessication, puis pesé.

On le traite ensuite dans un creuset d'argent, par quatre fois son poids de potasse, en chauffant doucement d'abord pour éliminer l'excès d'eau que renferme presque toujours la potasse du commerce, puis au rouge en agitant la masse : tout se dissout excepté l'oxyde de fer, de sorte qu'en reprenant par l'eau, on peut le séparer sur un filtre où on le lave à l'eau chaude, après quoi on le calcine et on le pèse.

La liqueur chargée de potasse est saturée avec précaution par de l'acide chlorhydrique étendu jusqu'à réaction franchement acide et on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite un peu de cuivre avec l'arsenic et l'antimoine qu'on sépare par filtration de la liqueur qui ne contient plus que le phosphore et l'alumine.

Cuivre. — Le mélange des trois sulfures est lavé avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, puis mis en digestion avec du sulfure de sodium qui redissout les sulfures d'arsenic et d'antimoine. On sépare donc ainsi le sulfure de cuivre qu'on lave à l'eau sulfhydrique et qu'on traite ensuite par le procédé de Rivot pour le peser à l'état de sous-sulfure (p. 55).

Arsenic. — On ajoute à la liqueur de l'acide tartrique qui empêche la précipitation de l'antimoine, puis du chlorhydrate d'ammoniaque qui prévient celle du manganèse, enfin de la liqueur magnésienne (p. 183) qui précipite l'arsenic à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien insoluble dans le sel ammoniac s'il n'est pas en excès trop considérable. On laisse l'arséniate se déposer, ce qui demande un temps assez long, puis on le fait tomber sur un filtre taré et on le lave avec de l'eau ammoniacale. Enfin on le sèche à l'étuve de Gay-Lussac; il a alors la formule AsO^5, MgO, AzH^4O, HO, qui permet de déduire de son poids celui de l'arsenic.

Antimoine. — Dans la liqueur on détruit l'excès de sulfhydrate d'ammo-

niaque par un acide, on fait bouillir, et la petite quantité d'antimoine qui peut s'y trouver se précipite à l'état de sulfure qu'on recueille sur un filtre taré; on le dessèche à 100 degrés et on le pèse. On détache alors du filtre la presque totalité du sulfure, et on évalue le poids de ce qu'on en prend ainsi, de manière à pouvoir ramener par le calcul l'analyse à la quantité totale, et on le réduit par l'hydrogène. Pour cela on place la matière dans une nacelle recouverte d'une autre nacelle destinée à arrêter la petite quantité d'antimoine qui pourrait être entraînée. Après avoir pesé le système des deux nacelles, on l'introduit dans un tube à analyse, et l'on fait passer un courant d'hydrogène pur et sec. On chauffe, lentement d'abord, puis plus fort ensuite, mais pendant un temps assez court, de manière à ne perdre qu'une quantité négligeable d'antimoine.

Acide phosphorique. — Reste la liqueur qui contient l'acide phosphorique et l'alumine : on la fait bouillir pour chasser l'hydrogène sulfuré et on filtre. On sépare alors l'alumine de l'acide phosphorique par la méthode d'Otto, qui est la suivante : On ajoute à la liqueur de l'acide tartrique, puis du sulfate de magnésie et du chlorhydrate d'ammoniaque, enfin on sursature par l'ammoniaque; le phosphate ammoniaco-magnésien se précipite, mais il entraîne avec lui un peu d'alumine ; on le jette sur un filtre où on le lave à l'eau ammoniacale, puis on le redissout dans l'acide chlorhydrique, toujours en présence d'acide tartrique, et on le précipite de nouveau.

Alumine. — Pour déterminer l'alumine on évapore à sec la liqueur qui la contient en présence d'une quantité de carbonate d'ammoniaque suffisante pour détruire tout le chlorhydrate d'ammoniaque qui s'y trouve, puis on calcine le résidu obtenu de manière à détruire l'acide tartrique. La masse calcinée serait difficilement attaquable par l'acide chlorhydrique; aussi on l'attaque au creuset de platine par le bisulfate de potasse et dans la liqueur qu'on obtient en reprenant la masse fondue par l'eau, on précipite l'alumine qu'on lave et qu'on pèse après calcination.

Chaux.—Magnésie.—Enfin nous avons encore à doser les protoxydes, chaux, magnésie, qui se trouvent dans une liqueur pouvant aussi renfermer du soufre; on l'évapore convenablement; puis on le traite par l'ammoniaque et l'oxalate d'ammoniaque qui permettent d'en séparer facilement la chaux à l'état d'oxalate de chaux, comme nous l'avons indiqué (p. 122). Dans la liqueur débarrassée de chaux on dose l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. Enfin la magnésie est dosée dans la liqueur finale au moyen de phosphate de soude et d'ammoniaque en excès, qui la précipitent à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Parfois dans la liqueur il reste un peu de cuivre; on s'en apercevra et on le dosera en ajoutant un peu de sulfhydrate d'ammoniaque qui le précipite.

Manganèse. — Si le minerai renferme du manganèse, c'est dans cette

liqueur qu'il se trouve ; pour l'en séparer, on la porte à l'ébullition et on précipite le manganèse par le sulfure d'ammonium. Le sulfure obtenu, dont la couleur varie du rose couleur de chair au vert, est déposé sur un filtre, où on le lave avec de l'eau contenant un peu de sulfhydrate d'ammoniaque. Finalement il est séché, puis calciné dans l'hydrogène au moyen du creuset de Rose, après avoir été préalablement recouvert d'une couche de fleur de soufre. De cette manière on transforme tout le manganèse en sulfure, ce que la dessiccation à l'air n'aurait certainement pas permis d'obtenir, le sulfure de manganèse s'oxydant avec la plus grande facilité dans ces conditions. Enfin il est encore possible de doser le manganèse en redissolvant le sulfure dans l'acide chlorhydrique, faisant bouillir pour chasser l'hydrogène sulfuré et précipitant dans la liqueur filtrée au moyen du carbonate de soude.

La méthode qui vient d'être rapidement exposée permet de doser les principales substances qui entrent dans un minerai de fer. Mais, comme nous l'avons dit, certains minerais sont carbonatés et beaucoup sont hydratés, de sorte qu'il est important d'y déterminer l'eau et l'acide carbonique; le résultat qu'on obtient en cherchant la perte qu'éprouve par l'effet de la chaleur un poids déterminé de minerai n'est qu'approximatif. Si on veut avoir séparément l'eau et l'acide carbonique, il faudra doser ce dernier par l'une des méthodes que nous indiquerons à propos de l'analyse des calcaires.

Recherche et dosage des éléments plus rares. — *Chrome.* — Quand un minerai est chromé et surtout quand il contient du fer chromé, il est difficile de l'attaquer même par les réactifs en fusion qu'on emploie d'habitude à cet usage; le mieux est alors d'attaquer, comme le fait M. Baubigny, le minéral réduit en poudre extrêmement fine par l'acide nitrique et le chlorate de potasse suivant la méthode de Storer (p. 113); l'oxyde de chrome précipité sera mélangé de chaux et de magnésie, dont on le débarrassera par un traitement au carbonate de soude fondu, qui laissera ces oxydes à l'état de carbonates quand on reprendra par l'eau.

Titane. — Quand on dissout un minerai, le résidu insoluble qui reste et que nous avons regardé comme formé de silice pure (p. 129) contient, si le minerai est titanifère, tout l'acide titanique, excepté dans le cas que nous examinerons plus loin (p. 255) où le titane serait à l'état de fer titané et pourrait rester en partie inattaqué; on est d'ailleurs averti de sa présence par la coloration qu'il communique au résidu. Si ce dernier est incolore, on le pèse après calcination, ce qui donne le poids de la silice et de l'acide titanique, puis on dissout celui-ci, en faisant digérer le mélange pendant une douzaine d'heures avec de l'acide sulfurique de concentration moyenne, on étend ensuite la dissolution de beaucoup d'eau pour pouvoir filtrer et séparer la silice, qu'on peut alors calciner et peser. Dans la liqueur filtrée on précipite l'acide titanique par l'ammoniaque, on laisse déposer, on filtre, puis le dépôt est lavé avec de l'eau chargée de sel ammoniac, séché, calciné et pesé.

Il va sans dire que la somme des nombres trouvés pour la silice et l'acide titanique doit donner un poids égal à celui qu'on a trouvé primitivement pour le mélange.

Baryum. — Si le minerai contenait un peu de sulfate de baryte, celui-ci resterait aussi, lors de la dissolution, mélangé à la silice. Comme au cas de la présence du titane, on calcine le mélange et on le pèse, puis on le chauffe doucement dans un creuset de platine avec du fluorhydrate d'ammoniaque; la silice disparaît et il reste du sulfate de baryte pur qu'il n'y a plus qu'à peser. Son poids retranché de celui du mélange donne le poids de la silice.

Une autre méthode qui donne des résultats plus exacts, consiste à fondre le résidu de l'attaque du minerai, avec un mélange de carbonates de soude et de potasse (4 à 5 parties), et à reprendre la masse fondue par de l'eau, qui sépare le carbonate de baryte et la silice. On dissout ce carbonate dans un acide, on sépare la silice comme à l'ordinaire, et on dose dans la liqueur la baryte à l'état de sulfate.

MÉTHODE D'ANALYSE DES MINERAIS DE FER PAR L'ACÉTATE DE SOUDE. — La méthode précédente donne d'excellents résultats; on lui préfère cependant souvent celle que nous allons indiquer, d'une application plus facile, mais qui donne des résultats moins exacts.

La dissolution du minerai et le dosage de la silice se font comme nous l'avons indiqué plus haut.

Quand la silice a été séparée, on neutralise la liqueur avec du carbonate d'ammoniaque, en opérant avec précaution de manière telle que la dernière goutte ajoutée produise un léger trouble qui ne disparaisse pas complètement par l'agitation, puis on ajoute environ 1 centimètre cube d'acide acétique et 1 gramme d'acétate de soude par gramme de minerai dissous, et on fait bouillir; l'acétate de fer et celui d'alumine se détruisent en précipitant de l'oxyde de fer et de l'alumine, l'acide acétique libre forme de nouvel acétate qui se détruit à son tour et ainsi de suite, et comme les oxydes ainsi précipités, se polymérisant au fur et à mesure de leur formation, sont devenus incapables de se recombiner à l'acide acétique, ils se précipitent totalement entraînant tout le phosphore à l'état de phosphate de fer.

On sépare le précipité, on le lave à l'acétate de soude, puis on le redissout par la moindre quantité possible d'acide chlorhydrique, enfin on reprécipite les oxydes et l'acide phosphorique par l'ammoniaque, ce qui donne une matière bien exempte d'alcali; on y sépare l'oxyde de fer, l'alumine et le phosphore comme on l'a dit plus haut (p. 131), et dans la liqueur on dose le manganèse, la chaux, la magnésie, etc.

Cette méthode suppose évidemment que tout le fer est à l'état de peroxyde, en sorte que si l'on avait affaire à un minerai oxydulé, il faudrait commencer par le peroxyder à l'aide d'acide nitrique.

On trouvera dans les tableaux ci-dessous, et d'après M. Bresson, les résultats d'analyse des principales variétés de minerais de fer.

COMPOSITION DE DIVERS MINERAIS OXYDULÉS

	ALGÉRIE			SUÈDE		HONGRIE		AMÉRIQUE	
	I	II	III	I	II	I	II	I	II
Poroxyde do fer	81,16	78,14	»	55,93	»	66,60	55,27	»	»
Protoxyde de fer	11,06	3,73	»	12,21	»	9,00	11,64	»	»
Fer oxydulé	»	»	»	»	88,90	»	»	»	»
Fer métallique	»	»	61,00	»	»	»	»	65,94	66,04
Protoxyde de manganèse	»	»	»	»	3,06	»	»	»	»
Oxyde rouge de manganèse	»	»	»	»	»	1,80	3,16	»	»
Manganèse	1,67	4,55	1,26	2,55	»	»	»	0,18	0,12
Silice	2,50	6,00	6,50	9,00	5,31	6,40	19,10	5,13	4.75
Alumine	0,60	0,09	2,20	3,50	0,58	3,70	4,48	0,85	0,08
Chaux	traces	0,40	0,70	10,00	0,98	1,15	1,40	0,92	0,04
Magnésie	»	»	»	4,40	1,16	0,40	1,04	0,77	»
Baryte	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Soufre	»	»	traces	0,01	0,05	traces	0,02	0,30	»
Phosphore	traces	»	0,04	»	»	traces	0,03	0,11	0,16
Cuivre	0,20	traces	traces	»	»	traces	0,07	»	»

COMPOSITION DE DIVERS MINERAIS PEROXYDÉS ANHYDRES

	ANGLETERRE		ALLEMAGNE		FRANCE		ESPAGNE	ITALIE
	Cumberland.	Lancashire.	Hartz.	Nassau.	La Voulte.	Privas.	Bilbao.	Ile d'Elbe.
Peroxyde de fer	90,55	94,23	80,45	66,58	80,79	68,60	78,03	82,57
Protoxyde de fer	»	»	»	»	»	»	»	2,83
Fer métallique	»	»	»	»	»	»	»	»
Protoxyde de manganèse	0,10	0,23	»	»	»	»	0,86	»
Silice	7,05	4,90	16,74	11,49	8,75	18,20	5,91	7,50
Alumine	1,43	0,63	0,97	9,78	6,39	3,53	0,21	1,20
Chaux	0,71	0,05	»	8,30	1,75	4,22	3,61	»
Magnésie	0,06	»	»	1,75	traces	»	1,65	0,09
Baryte	»	»	»	»	»	»	»	»
Soufre	traces	0,05	»	traces	non dosé	non dosé	traces	0,13
Phosphore	»	»	0,21	0,43	0°	0°	0,02	0,01
Cuivre	»	»	»	»	»	»	»	»

COMPOSITION DE DIVERS MINERAIS PEROXYDÉS HYDRATÉS

	HÉMATITE BRUNE	MINERAIS EN GRAINS			MINERAIS OOLITHIQUES			MINERAIS TERREUX
	Lot-et-Garonne.	Cher.	Franche-Comté.	Haute-Marne.	Luxembourg.	Meurthe-et-Moselle.	Meurthe-et-Moselle.	Gard.
Peroxyde de fer.	74,00	»	70,00	52,09	51,07	55,70	39,02	57,10
Protoxyde de fer.	0,10	»	»	»	»	»	»	»
Fer métallique.	»	41,08	»	»	»	»	»	»
Oxyde de manganèse.	»	»	traces	1,06	0,67	»	»	»
Manganèse métallique. . . .	»	»	»	»	»	»	»	0,90
Silice	14,40	11,95	10,05	16,00	6,80	59,05	6,25	11,75
Alumine.	4,40	4,45	6,00	8,00	4,60	16,80	2,95	3,75
Chrome	»	2,55	0,50	6,80	14,57	8,70	25,63	7,76
Magnésie.	traces	»	»	»	0,35	0,41	0,32	»
Baryte.	»	»	»	»	»	»	»	»
Soufre.	traces	traces	»	0,01	traces	traces	traces	0,10
Acide phosphorique.	6,32	traces	traces	0,70	1,68	1,80	1,25	0,07
Cuivre.	»	»	»	»	»	»	»	0,13
Zinc.	»	»	»	»	»	»	»	0.51
Plomb	»	»	»	»	»	»	»	0,04

BIOXYDE DE MANGANÈSE NATUREL

Impuretés. — Le bioxyde de manganèse naturel peut contenir une gangue, formée par du quartz, de la fluorine, du carbonate de chaux, du sulfate de baryte, puis mélangés intimement avec le bioxyde lui-même, de l'oxyde rouge et du sesquioxyde de manganèse, du peroxyde de fer, de la baryte, de la chaux, de la magnésie, et bien plus rarement des traces d'oxydes de nickel, de cobalt et de cuivre, et même des alcalis, potasse, soude, à l'état de nitrates, ainsi que de la magnésie. Certaines de ces substances étant solubles dans l'eau, tandis que les autres y sont insolubles, on effectuera facilement une première séparation.

Pour rechercher les matières solubles, on fait digérer 500 grammes de minerai très finement pulvérisé et séché, avec de l'eau distillée chaude qui dissoudra les composés alcalins et alcalino-terreux, à l'exception de la fluorine, du sulfate de baryte et du calcaire. La liqueur filtrée est évaporée à sec, le résidu repris par l'eau qui le dissout intégralement, et la dissolution partagée en deux parties égales. Dans l'une on dosera successivement par les procédés connus la chaux, la magnésie, puis la potasse et la soude. Dans l'autre on précipitera les bases terreuses par le carbonate de soude, et dans la liqueur neutralisée par l acide acétique on recherchera le chlore, l'acide sulfurique et l'acide nitrique.

Les substances insolubles dans l'eau seront dosées sur quelques grammes seulement de matière qu'on fera bouillir avec un excès d'acide chlorhydrique;

le manganèse, le fer et le carbonate de chaux se dissolvent, et l'on sépare ainsi le minerai en une dissolution et une partie insoluble.

Dissolution. — La liqueur séparée de la partie insoluble est additionnée de quelques gouttes d'acide nitrique et portée à l'ébullition pour peroxyder le fer que l'on précipite par l'ammoniaque; mais celui-ci entraîne toujours une quantité notable de protoxyde de manganèse, qui ne se redissout pas, même à l'ébullition, dans le chlorhydrate d'ammoniaque que contient la liqueur. Le sesquioxyde de fer impur est séparé par décantation, lavé, puis redissous dans l'acide chlorhydrique et la solution chauffée pour transformer tout le manganèse en protoxyde, puis dans la liqueur bouillante on précipite de nouveau le fer par l'ammoniaque en continuant l'ébullition jusqu'à faire disparaître l'excès de réactif; le sesquioxyde de fer est alors lavé, calciné et pesé. La liqueur qui contient le protoxyde de manganèse et la chaux est étendue d'eau, traitée par un courant de chlore qui peroxyde le manganèse, et précipitée ensuite par l'ammoniaque, en faisant bouillir jusqu'à chasser complètement l'excès de celle-ci; enfin le sesquioxyde est recueilli sur un filtre, lavé, calciné et pesé. Dans la liqueur qui reste, on dosera la chaux en la précipitant à l'état d'oxalate.

Résidu insoluble. — La partie du minerai qui ne s'est pas dissoute dans l'acide chlorhydrique peut contenir du sable siliceux, de l'argile, du sulfate de baryte et du spath fluor. La présence de ce dernier qui est assez rare, sera décelée en introduisant la matière dans un creuset de platine avec de l'acide sulfurique concentré, recouvrant le creuset d'une plaque de verre enduite de cire sur laquelle on aura tracé des traits, et chauffant doucement; si la substance contient du spath, il se dégagera des vapeurs fluorées qui corroderont le verre mis à nu, et en chauffant ensuite la lame de verre pour fondre la cire, les traits resteront gravés à sa surface.

Qu'il y ait ou non de la fluorine, on chauffe fortement pour chasser la majeure partie de l'acide sulfurique, on reprend le résidu par de l'acide chlorhydrique chaud et on filtre; la liqueur contient de l'alumine et de la chaux provenant de la décomposition de l'argile; le résidu est formé de quartz, de sulfate de baryte et de silice; cette dernière se sépare facilement en reprenant le mélange par du carbonate de soude concentré et bouillant, d'où on pourra ensuite la précipiter. Le mélange de quartz et de sulfate de baryte est fondu avec du carbonate de soude, et la masse refroidie reprise par l'eau, laisse, si la fusion a été maintenue pendant un temps suffisamment long, un résidu de carbonate de baryte, qu'on lave, qu'on redissout et qu'on précipite enfin à l'état de sulfate. La liqueur filtrée contient avec un excès de carbonate de soude la silice du quartz, on la neutralise par l'acide chlorhydrique, on l'évapore à sec de manière à rendre cette silice insoluble, on lave celle-ci à l'eau bouillante, et finalement on la calcine et on la pèse.

État d'oxydation du manganèse. — Il ne suffit pas d'avoir dosé le manganèse, il faut encore déterminer à quel état il entre dans l'échantillon analysé; certains manganèses naturels contiennent en effet de notables

proportions d'oxyde rouge. Voici le procédé d'Ebelmen, le plus habituellement suivi et qui a quelque analogie avec celui de Gay-Lussac employé pour estimer la valeur commerciale des manganèses.

Il consiste à dissoudre un poids connu de minerai dans de l'acide chlorhydrique, et à évaluer la quantité de chlore dégagé. Seulement, au lieu de doser le chlore lui-même, comme dans la méthode de Gay-Lussac, on dose la quantité d'acide sulfurique qu'il produit en le faisant agir sur une dissolution d'acide sulfureux. Le principe établi, il est facile de concevoir comment on l'applique : on introduit dans une fiole une dissolution chlorhydrique de chlorure de baryum faite dans de l'eau privée d'air par l'ébullition, et refroidie dans un courant d'air carbonique, et l'on y fait passer un courant lent d'acide sulfureux, en intercalant un laveur à chlorure de baryum sur le trajet du gaz, pour s'assurer qu'il ne contient pas d'acide sulfurique; enfin on place dans un petit ballon muni d'un bouchon traversé par un tube de dégagement la quantité de minerai sur laquelle on veut opérer, avec assez d'acide chlorhydrique pour le recouvrir entièrement; on bouche rapidement le ballon et l'on fait arriver le gaz qui se dégage dans la liqueur barytique où il oxyde l'acide sulfureux.

L'action de l'acide chlorhydrique sur le minerai étant épuisée à froid, on élève graduellement la température, et à la fin, quand le dégagement de gaz est devenu très lent, on chauffe à l'ébullition pour chasser par un courant d'acide chlorhydrique les dernières traces de chlore. La solution de chlorure de baryum au fond de laquelle s'est déposé le sulfate de baryte, est alors portée à l'ébullition, et celle-ci prolongée tant qu'il se dégage de l'acide sulfureux, tout en maintenant à la surface du liquide le courant lent d'acide chlorhydrique qui empêche l'oxydation de l'acide sulfureux par l'oxygène de l'air. Quand ce résultat est obtenu, on pèse le sulfate de baryte comme à l'ordinaire et de son poids il est facile de déduire la quantité d'oxyde rouge, connaissant le manganèse total, à l'aide d'un calcul très simple et des équations suivantes :

$$MnO^2 + 2HCl = MnCl + 2HO + Cl,$$
$$Mn^2O^3 + 3HCl = 2MnCl + 3HO + Cl,$$

et

$$Cl + SO^2_{dis.} + HO = SO^3_{dis.} + HCl.$$

COMPOSITION DE QUELQUES MANGANÈSES NATURELS

	SAARBRUCK	ILMENAU	ROMANÈCHE
Oxyde rouge de manganèse	82,30	84,00	70,97
Oxygène	11,50	11,60	7,26
Sesquioxyde de fer et alumine	1,00	1,30	0,90
Baryte	»	1,20	16,69
Chaux	»	0,30	»
Magnésie	»	»	»
Alcalis	»	»	»
Silice et argile	4,00	1,10	»
Eau	1,20	0,80	4,13
	100,00	100,40	100,00

BAUXITE

Cette matière peut contenir : silice, titane, corindon, alumine, acide phosphorique, sesquioxyde de fer, acide vanadique, carbonate de chaux, eau.

Eau et calcaire. — Pour doser l'eau, on chauffe un poids connu du minerai au rouge sombre, puis on le pèse. Quant au calcaire, on l'obtient en attaquant la matière à froid par de l'acide chlorhydrique faible, et dosant l'acide carbonique produit.

Silice. — Le résidu des opérations précédentes est chauffé avec de l'acide sulfurique à 53 degrés B. jusqu'à ce que l'acide commence à émettre des vapeurs, et réitérant au besoin le traitement en ajoutant de l'eau et évaporant de nouveau en présence d'un excès d'acide. De cette manière on dissout l'alumine, l'oxyde de fer et le titane, et il reste un résidu formé de corindon et de silice. On le sépare par décantation et on le lave plusieurs fois à l'eau pure, en le laissant digérer longtemps avec elle : le sulfate d'alumine obtenu étant difficilement soluble dans l'eau, et d'autre part l'opération devant être faite à froid pour ne pas précipiter d'acide titanique. Finalement, le résidu est séché, puis calciné ; Pour y séparer la silice du corindon, on ajoute un peu d'acide fluorhydrique étendu qui dissout instantanément la silice en laissant le corindon qui se trouve ainsi isolé.

Titane. — Pour séparer l'acide titanique, on traite la liqueur sulfurique qui le tient en dissolution par de l'ammoniaque, qui le précipite en même temps que le fer et l'alumine. On évapore à sec dans une capsule de platine et on calcine au rouge très sombre de manière à rendre l'acide titanique insoluble, puis le résidu est repris par de l'eau acidulée d'acide nitrique qui redissout le fer et l'alumine et laisse l'acide titanique qu'on pèse.

Alumine et fer. — La liqueur nitrique qui les contient est d'abord débarrassée de l'ammoniaque en la faisant bouillir avec de l'eau régale en excès, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses, puis on l'évapore jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'eau régale. On ajoute alors un excès d'acide nitrique, et on évapore à sec dans un creuset de platine, puis on calcine pour se débarrasser de l'acide sulfurique et il reste un résidu d'alumine et d'oxyde de fer, on le pèse, puis on en introduit un poids déterminé dans une nacelle, qui est alors successivement traitée au rouge dans un tube de porcelaine, par un courant d'hydrogène pour réduire l'oxyde de fer, puis par un courant d'acide chlorhydrique qui élimine le fer à l'état de chlorure en laissant de l'alumine parfaitement blanche qu'il suffit de peser ; par différence on a le poids du fer.

COMPOSITION DE QUELQUES BAUXITES

	I	II	III	IV
Alumine	58,1	57,6	30,3	33,2
Sesquioxyde de fer	3,0	23,3	34,9	48,8
Silice	21,7	2,8	»	2,0
Acide titanique	3,2	3,1	»	1,6
Carbonate de chaux	traces	0,4	12,7	»
Corindon	»	»	»	5,8
Eau	14,0	10,8	22,1	8,6
	100,0	100,0	100,0	100,0

Remarque. — Il est possible, par la méthode que nous avons indiquée, de doser à la fois dans un même tube de porcelaine l'eau, puis le fer, enfin la silice, l'alumine et l'acide titanique réunis ; la silice et l'acide titanique sont ensuite dosés sur un échantillon spécial, et l'alumine conclue par différence; de cette manière les petites erreurs commises portent sur l'élément dont la proportion est la plus forte, en sorte que l'erreur relative est insensible.

ÉMERI

La bauxite est de l'alumine hydratée $Al^2O^3, 2HO$ souillée par de l'oxyde de fer, etc. ; l'émeri est de l'alumine anhydre associée à de la silice et à de l'oxyde de fer (fer oxydulé et peroxyde).

Pour l'analyser, on le réduit en poudre très fine ; on sépare l'oxydule de fer en promenant dans cette poudre un barreau aimanté et on le dépose sur une feuille de papier, où on le reprend à nouveau par l'aimant, qui abandonne en général une petite quantité de matière non magnétique tout d'abord entraînée mécaniquement, et qu'on réunit au résidu non attirable ; en pesant celui-ci, on a par différence le poids d'oxydule de fer. Dès lors la matière ne renferme plus que du corindon, de l'oxyde de fer, de la silice, et quelquefois un peu de magnésie. La méthode d'attaque par l'acide sulfurique est alors applicable ; elle permet de doser le corindon, le fer et la silice ; quant à la magnésie, on la retrouve dans la liqueur de laquelle ces différentes substances ont été tout d'abord séparées.

COMPOSITION DE QUELQUES ÉMERIS

	NAXOS	THYRA	SMYRNE
Corindon	64,2	55,8	56,1
Silice	2,0	7,2	7,0
Fer oxydulé	26,8	17,5	11,0
Oxyde de fer	6,9	19,5	25,9
	99,9	100,0	100,0

MINIUM

Le minium est souvent mélangé de brique pilée, de colcotar et de sulfate de baryte.

1° Essai. — On dose l'humidité en opérant sur 5 grammes de matière et séchant à l'étuve de Gay-Lussac jusqu'à poids constant.

2° La matière est ensuite traitée par de l'acide chlorhydrique qui dissout le fer, et les traces de métaux en laissant la brique pilée, le sulfate de baryte et le chlorure de plomb dont une quantité très faible passe seule dans la liqueur. On filtre, on lave le résidu à l'eau bouillante, puis à l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, finalement à l'eau bouillante tant que les eaux de lavage contiennent du chlorure de plomb. Ordinairement on se contente de peser le résidu sans déterminer sa composition.

3° Dans la liqueur chlorhydrique on ajoute de l'acide sulfurique, de manière à précipiter le plomb à l'état de sulfate, qu'on lave et qu'on pèse. La liqueur débarrassée de plomb est saturée par l'ammoniaque, à l'ébullition : l'oxyde de fer et l'alumine se précipitent, on les recueille, on les lave, puis on calcine et on pèse. On peut ensuite séparer ces deux oxydes par le procédé de Deville (p. 139).

MINERAIS D'ÉTAIN

Essai. — *Procédé de Levol.* — Il consiste à effectuer l'essai après un traitement à l'eau régale destiné à débarrasser le minerai des sulfures. On fait bouillir avec de l'eau régale 5 grammes de minerai finement pulvérisé et on lave, puis on sèche la partie insoluble. On mêle alors le résidu avec 1 gramme de charbon de sucre, on tasse le mélange au fond d'un petit creuset de porcelaine et on le recouvre de 0g,5 du même charbon qui, comme on le sait, donne une quantité de cendres négligeable. Le creuset, muni de son couvercle, est chauffé pendant un quart d'heure dans le moufle d'un fourneau de coupelle; l'étain est alors complètement réduit et on l'extrait en totalité en attaquant la matière par l'eau régale, et traitant cette liqueur par du zinc distillé qui en précipite l'étain sous la forme d'une éponge facile à détacher du zinc, et que l'on fond, après l'avoir lavée, sous une couche d'acide stéarique ou de cyanure de potassium ; le résidu insoluble dans l'eau régale représente la gangue du minerai

La précipitation de l'étain par le zinc se fait rapidement dans une liqueur qui renferme environ 4 parties d'eau pour 1 partie d'acide pur. Une pareille concentration est facile à obtenir avec un minerai riche; mais si on a affaire à un minerai pauvre, les lavages devront être continués plus longtemps et, par suite, la liqueur est plus étendue; la première chose à faire est alors de la concentrer par évaporation à température aussi basse que possible, et malgré cela on perd toujours ainsi un peu d'étain.

Le dépôt d'étain présente différents aspects suivant la concentration de la liqueur; formé de lamelles brillantes au commencement de la réduction, il prend vers la fin un aspect boueux caractéristique. On emploie pour effectuer cette réduction non pas une lame, mais un globule de zinc qu'on suspend au milieu de la liqueur par un fil de cuivre, légèrement graissé afin de l'empêcher d'être attaqué par la liqueur acide. La précipitation est complète en 3 ou 4 heures, au bout desquelles le globule de zinc est enveloppé d'une couche d'étain spongieux qui se détache facilement.

Des expériences conduites parallèlement par voie sèche et par voie humide ont montré que cette méthode est applicable aux minerais à gangues très diverses, granites, schistes, quartz, feldspaths, fluorine, pyrites et sulfures de toute nature, oxyde de fer, wolfram. On peut d'ailleurs effectuer l'opération en une seule fois, et supprimer la précipitation de l'étain par le zinc. On opère alors sur 10 à 20 grammes de minerai; après traitement par l'eau régale, on attaque le résidu par le charbon, comme il est dit plus haut, avec cette différence qu'on se contente de charbon de bois; puis, quand la réduction est effectuée, on ajoute dans le creuset 1,5 partie de cyanure de potassium *pur* pulvérisé et on chauffe pendant 5 minutes au rouge cerise ; on obtient ainsi un culot d'étain et la scorie en est parfaitement exempte.

La première méthode est toutefois préférable, la seconde donnant en général un rendement un peu faible.

Quel que soit le procédé employé, on recherchera dans la liqueur dépouillée d'étain les différentes impuretés par les procédés analytiques ordinaires.

Recherche du wolfram. — Les minerais d'étain contiennent fréquemment du wolfram. Pour en déceler la présence et le doser, au moins approximativement, on attaque par l'eau régale chaude (80 degrés) du minerai porphyrisé, en maintenant l'action au moins 24 heures; on lave la partie insoluble avec de l'ammoniaque, on évapore à sec et on calcine. On a ainsi l'acide tungstique; mais le poids qu'on en trouve n'est qu'approximatif : en effet, d'une part l'oxyde d'étain porphyrisé est faiblement attaqué par l'eau régale, d'autre part l'oxyde hydraté n'est pas insoluble dans l'ammoniaque; enfin, à côté du wolfram on trouve assez fréquemment dans les minerais d'étain un peu de fer titané qui, lui aussi, est attaqué lentement par l'eau régale en donnant de l'acide titanique hydraté, légèrement soluble dans l'ammoniaque. Pour ces diverses raisons l'acide tungstique recueilli contiendra toujours un peu d'oxyde d'étain et d'acide titanique, et par contre, la présence de ceux-ci dans la liqueur ammoniacale rend une partie de l'acide tungstique insoluble.

CHAPITRE VI

SULFURES

Attaque des sulfures. — Le soufre d'un sulfure se dose toujours en le transformant en acide sulfurique qu'on précipite par un sel de baryte. Pour oxyder les sulfures on se sert le plus ordinairement d'acide nitrique ou d'eau régale, mais avec certains sulfures plus difficiles à attaquer on fait usage d'oxydants plus énergiques, tels que l'acide hypochloreux. En présence d'acide nitrique l'oxydation peut être très lente, et alors il faut maintenir les matières réagissantes en contact et à chaud pendant longtemps.

Les sulfures qu'on a l'occasion d'analyser contiennent fréquemment un excès de soufre ; cela a lieu par exemple quand ils ont été précipités par l'hydrogène sulfuré ; mais alors même qu'on aurait affaire à des monosulfures, il arrive souvent que le métal uni au soufre se dissout plus vite que ce dernier, dont une partie reste bientôt seule au fond du vase où se fait l'attaque : à l'état pulvérulent si on a chauffé doucement, en globules fondus si on opère à l'ébullition. Dans ce dernier cas, l'attaque du soufre se fait alors avec une telle lenteur, qu'il faut en général renoncer à terminer l'opération de cette manière et employer un mode d'oxydation plus énergique.

Il peut arriver que la matière ainsi rassemblée en globules ait une couleur jaune bien uniforme et soit constituée par du soufre pur. Le plus simple est alors de laisser refroidir la liqueur de manière à solidifier le soufre, et de séparer celui-ci par décantation. On le lave et on le pèse après dessiccation vers 50 à 60 degrés, et l'on devra ajouter son poids à celui du soufre qu'on précipitera de la liqueur à l'état de sulfate de baryte. Il faudra s'assurer d'ailleurs que le soufre ainsi pesé est pur, ce qu'on fera en le brûlant dans un petit creuset de porcelaine taré. S'il reste un résidu fixe, on en détermine le poids ; il peut être formé d'oxyde, rarement de sulfate, quelquefois quand il s'agit de l'analyse de substances naturelles, d'un peu de gangue, quartz, etc. Si donc on le traite par un réactif approprié qu'on lave et dessèche le nouveau résidu, on aura du même coup par une nouvelle pesée le poids du métal ainsi entraîné par le soufre sans qu'il soit nécesssaire de le dissoudre de nouveau, et le poids de la gangue.

Nous avons dit que souvent pour oxyder un sulfure on emploie de l'acide nitrique concentré. On ne doit l'ajouter que progressivement, car l'action est vive, et pour éviter les projections il convient d'opérer dans un petit ballon ou dans un vase recouvert d'un entonnoir.

Si la combinaison à analyser se dissout difficilement dans l'acide nitrique ou si l'on doit éviter pour les dosages ultérieurs l'introduction de cet acide, on a recours à l'acide hypochloreux ou à un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse; il se produit de l'acide chlorique qui réagit sur l'acide anhydre que contient toujours une dissolution chlorhydrique concentrée pour donner du chlore :

$$ClO^5, HO_{diss.} + HCl_{gaz} = 6HO + 6Cl + [6.34,5 - 22,5 - 5.22,0]. \qquad [+74,5]$$

et en même temps il se forme des composés oxydés inférieurs à l'acide chlorique. Avec ce mélange oxydant on dissout tous les sulfures hydratés, et s'ils sont déposés sur un filtre, point n'est besoin de les en détacher : il suffit de faire bouillir le tout pour dissoudre le sulfure et détruire le filtre en l'oxydant.

L'action du chlorate de potasse sur l'acide chlorhydrique étant assez vive, il convient de n'ajouter le sel que par petites portions, et d'attendre, avant de faire une nouvelle addition, que la portion précédemment introduite ait été complètement décomposée. L'application de cette méthode suppose, comme l'emploi de l'acide nitrique, qu'on a affaire à un sulfure duquel les acides ne dégagent pas d'hydrogène sulfuré; toutefois en ayant soin que le ballon dans lequel on opère contienne toujours un excès de chlore libre, si par hasard un peu d'hydrogène sulfuré se dégageait, il brûlerait et l'oxydation pourrait encore être réalisée sans perte.

Dans les deux cas il peut se séparer des globules de soufre fondu, mais ils disparaissent beaucoup plus vite quand on se sert des produits chlorés que lorsqu'on emploie l'acide nitrique. Si on veut en éviter la production, il suffit de mélanger la substance avec du chlorate de potasse, et de verser peu à peu sur le mélange réduit en poudre (1) de l'acide chlorhydrique concentré; mais il faut alors, à cause de la violence de la réaction, opérer dans un petit ballon. On laisse la matière en contact avec un excès d'acide pendant 24 heures, puis on chauffe doucement : il est alors très rare que du soufre se sépare.

Quand la dissolution est opérée, on détruit le chlorate de potasse en excès que peut contenir la liqueur, et qui, en présence d'un sel de baryte, pourrait donner du chlorate de baryte qui rendrait difficile le lavage du sulfate. Il suffit pour obtenir ce résultat d'ajouter un excès d'acide chlorhydrique et de faire bouillir jusqu'à ce que toute odeur de chlore ait disparu.

— Si on a affaire à une combinaison qui laisse dégager de l'hydrogène sulfuré par l'action des acides, on peut employer à froid le mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique comme nous venons de l'indiquer, mais il est plus sûr d'opérer dans un matras à long col dans lequel on attaque d'avance du chlorate de potasse par de l'acide chlorhydrique concentré, de manière à remplir l'appareil de chlore. On introduit alors la matière finement pulvérisée par

(1) La substance sulfurée et le chlorate seront pulvérisés à part, et les poudres obtenues mélangées avec les précautions convenables de manière à éviter tout accident. On sait en effet qu'un choc suffit à déterminer la combustion du soufre par le chlorate de potasse en produisant une explosion.

petites parties successives. De cette manière aucune trace d'hydrogène sulfuré ne peut échapper.

Dans le cas particulier des sulfures alcalins et alcalino-terreux, il est difficile en opérant ainsi d'éviter des pertes de soufre à l'état d'hydrogène sulfuré. Le mieux à faire est alors de transformer tout le soufre de ces composés en acide sulfhydrique et de faire arriver ce dernier dans une dissolution métallique convenable où il donnera naissance à un sulfure qu'il sera possible, ou bien de peser si sa composition est bien définie, ou d'analyser par une des méthodes précédentes.

L'appareil qu'on doit employer est représenté par la figure 31. La combinaison sulfurée à analyser, qu'elle soit solide ou dissoute, est introduite dans le ballon a en même temps que de l'eau bouillie de manière à le remplir

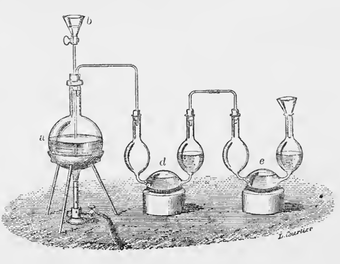


Fig. 31.

à moitié, ce qu'on fait avec le tube à entonnoir b qui plonge jusqu'au fond du ballon; dans les laveurs d et e on place une dissolution de chlorure de cuivre ammoniacal. Pour déterminer la décomposition du sulfure, on remplit l'entonnoir b d'acide chlorhydrique étendu qu'on fait écouler par petites fractions, de manière à avoir un dégagement lent d'hydrogène sulfuré et une absorption complète de ce gaz par les réactifs des laveurs; lorsqu'on a ajouté ainsi une quantité d'acide suffisante pour décomposer tout le sulfure, on chauffe graduellement le ballon de manière à chasser tout l'hydrogène sulfuré dissous dans la liqueur. Ici encore il se produit quelquefois du soufre dans le ballon a : on agit avec lui comme nous l'avons indiqué plus haut, et quant à celui qui s'est dégagé à l'état d'hydrogène sulfuré, on le dose à l'état de sous-sulfure de cuivre par le procédé de Rivot (p. 55).

Formation des sulfures par l'hydrogène sulfuré. — La méthode précédente nous conduit naturellement à examiner la formation des

sulfures par l'action du gaz hydrogène sulfuré sur les dissolutions métalliques, car c'est là un procédé employé pour doser quelques métaux. D'autre part on sait que tel sel susceptible dans certaines conditions d'être complètement précipité peut ne l'être qu'incomplètement ou même pas du tout dans d'autres circonstances, grâce à la réaction inverse des acides dissous sur les sulfures et aux équilibres auxquels ces deux actions inverses donnent lieu.

« Les réactions de l'acide sulfhydrique sur les sels sont très diverses et souvent même opposées suivant la nature des métaux, celle des acides, et la concentration des liqueurs.

« Ainsi l'acide chlorhydrique concentré attaque en général les sulfures, en donnant un chlorure et de l'hydrogène sulfuré, mais celui-ci peut inversement donner dans certaines solutions étendues de chlorures un précipité de sulfure avec mise en liberté d'acide chlorhydrique.

« Ces deux actions inverses correspondent à des états de concentration différents de l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire à la différence d'énergie qu'il y a entre l'acide hydraté existant seul dans les solutions étendues et l'acide anhydre existant en partie non combiné dans les solutions concentrées; en outre, dans certains cas (plomb, zinc, manganèse), il se manifeste des équilibres attribuables à la formation de composés intermédiaires (chlorosulfure, sulfhydrate de sulfure, etc.).

« Considérons, par exemple, les sels de cuivre, de plomb, de mercure; l'hydrogène sulfuré agissant sur le sel dissous (1 éq. de sel dans 2 à 4 litres) et 1 éq. de HS dans 8 à 10 litres) donne toujours lieu à une réaction exothermique. Avec l'azotate de plomb il se dégage 5,7, avec l'acétate 6,7, avec le sulfate de cuivre 6,6 avec l'acétate 9,5; avec l'azotate d'argent 22,7, avec le chlorure de mercure 14,5, avec le cyanure 8,9 calories; l'hydrogène sulfuré précipitera donc toujours les solutions étendues de ces sels; mais examinons ce qui se passe en l'absence de l'eau, c'est-à-dire quand on fait agir le gaz hydrogène sulfuré sur le sel anhydre, en mettant en liberté un acide gazeux afin de rendre comparable l'état des corps correspondants. On a :

$$C^4H^3PbO^4_{sol.} + HS_{gaz} = C^4H^4O^4_{gaz} + PbS_{sol.} + 5{,}0.$$

$$C^4H^3CuO^4 \text{ » } + HS = C^4H^4O^4_{gaz} + CuS_{sol.} + 7{,}3$$

$$PbCl_{sol.} + HS_{gaz} = HCl_{gaz} + PbS_{sol.} + [22 + 8{,}9 - 42{,}1 - 2{,}3] \qquad [-14{,}0]$$

$$CuCl_{sol.} + HS_{gaz} = HCl_{gaz} + CuS_{sol.} - 1{,}0$$

$$HgCl_{sol.} + HS_{gaz} = HCl_{gaz} + HgS_{sol.} - 1{,}8.$$

Le signe de Q reste le même pour les deux premiers; la réaction devra donc rester la même, ce que l'expérience confirme.

« Mais pour les trois autres le signe change, et l'on doit observer les réactions contraires, c'est-à-dire que tandis que l'hydrogène sulfuré décompose les solutions étendues de ces chlorures, l'acide chlorhydrique anhydre doit décomposer les sulfures insolubles correspondants. Et il en sera de même, non seulement avec l'acide chlorhydrique gazeux, mais avec toute dissolution renfermant de cet acide anhydre et jusqu'au degré de dilution où il est complètement trans-

formé en hydrate défini, c'est-à-dire jusque vers la composition $HCl + 13$ à 14 HO ; toute liqueur plus concentrée attaquera les sulfures précédents, en raison de l'excès total d'énergie de l'acide chlorhydrique gazeux dans la réaction envisagée, mais celle-ci aura lieu seulement aux dépens de la dose d'acide chlorhydrique anhydre qui existe dans les liqueurs ; arrivée à ce terme la réaction devra s'arrêter. Si l'on élève la température, on conçoit qu'elle pourra permettre d'effectuer à chaud avec un acide de concentration déterminée des réactions impossibles avec le même acide à température plus basse, parce que la proportion d'acide anhydre qui existe dans la liqueur chaude est plus grande que dans la liqueur froide. Ces prévisions sont confirmées par l'expérience.

« On comprend aussi comment l'eau en excès précipite un de ces sulfures dans un liquide provenant de l'attaque de ce sulfure par l'acide chlorhydrique concentré et renfermant de l'acide sulfhydrique.

« — Le passage entre les deux réactions inverses est d'ailleurs marqué par certains équilibres et la formation de composés intermédiaires (chlorosulfures, sulfhydrates de sulfures, etc.).

« Examinons, par exemple, les sels de zinc. La réaction :

$$C^4H^3ZnO^4_{sol.} + HS_{gaz} = C^4H^4O^4_{liq.} + ZnS_{sol.} + [115,7 + 21,5 - 128,7 - 2,3] \quad [+6,2]$$

est nécessaire et se produira, ce que confirme l'expérience, tandis que :

$$ZnCl_{sol.} + HS_{gaz} = ZnS_{sol.} + HO_{gaz} + [21,5 + 22 - 48,6 - 2,3] \quad [-7,4]$$

ne saurait avoir lieu, sans la formation de quelque composé secondaire, chlorosulfure ou autre. En présence de l'eau nous aurons :

$$C^4H^3ZnO^4_{diss.} + HS_{diss.} = C^4H^4O^4_{diss.} + ZnS_{sol.} + [116,1 + 21,5 - 133,7 - 4.6] \quad [-0,7]$$
$$ZnCl_{diss.} + HS_{diss.} = ZnS_{sol.} + HCl_{diss.} + [21,5 + 39,3 - 56,4 - 4,6] \quad [0,2]$$

réactions qui deviennent possibles sous la plus légère influence capable de mettre en jeu une énergie auxiliaire, en particulier grâce à la décomposition des sels par l'eau ; la même chose a lieu avec le sulfate de zinc :

$$SO^3, ZnO_{sol.} + HS_{gaz} = SO^3, HO_{liq.} + ZnS + [96,5 + 21,5 - 114,4 - 2,3] \quad [+1,3]$$
$$SO^3, ZnO_{diss.} + HS_{diss.} = SO^3, HO_{diss.} + ZnS + [105 + 21,5 - 123,6 - 4,6]. \quad [-1,7]$$

« Cette dernière réaction qui ne devrait pas avoir lieu, se fait cependant et avec l'absorption de chaleur prévue par la théorie, mais il suffit d'aciduler fortement la liqueur par l'acide sulfurique pour empêcher le précipité, ce qui fournit l'explication de la réaction ; elle est attribuable à l'influence du dissolvant combinée avec la formation de quelque dose de sulfhydrate de sulfure.

« En effet, les sels neutres de zinc sont partiellement décomposés par l'eau en sels basiques et sels acides, coexistant dans une même liqueur ; avec l'acétate en particulier, on observe une séparation lente du sel basique dans les solutions étendues. Or, la formation des sels basiques à partir des sels neutres dissous et des oxydes, dégage peu de chaleur, de sorte que le sel basique traité par l'hydrogène sulfuré devra se décomposer en sulfure et sel neutre, en déga-

geant une quantité de chaleur voisine de celle qui répondrait à la réaction de l'acide sulfhydrique sur l'oxyde libre qu'il renferme en excès ; mais le sel neutre ainsi régénéré est de nouveau décomposé par l'eau en sel basique et sel acide ; le sel basique est à son tour attaqué par l'acide sulfhydrique et cela jusqu'à ce que la liqueur renferme un excès d'acide sulfurique suffisant pour produire un équilibre qui prévient toute décomposition ultérieure du sel neutre par l'eau ; on comprend qu'une addition préalable d'acide sulfurique empêchant cette décomposition supprime le phénomène.

« En outre, il se forme vraisemblablement quelque proportion de sulfhydrate de sulfure soluble ZnS,HS décomposable peu à peu, sous l'influence de l'eau, en acide qui se dissout et sulfure qui se précipite, et la chaleur dégagée par la formation de ces composés surpasserait d'après les analogies, celle de l'acétate sans atteindre celle du chlorure ou du sulfate; M. Baubigny a démontré la présence d'un tel sel dans le précipité que donne l'hydrogène sulfuré au sein d'une solution neutre de sulfate de nickel; grâce à ce sulfhydrate de sulfure, on peut arriver à précipiter tout le nickel d'une telle dissolution, tandis que la présence d'une quantité d'acide libre égale au quart du poids du sel empêche toute précipitation. Il en résulte que si l'on enlève les premières portions du précipité formé par l'acide sulfhydrique la réaction s'arrêtera, et qu'il suffira, pour précipiter le nickel d'une solution acide de sulfate, d'y introduire une quantité de sulfure suffisante pour former avec l'acide libre un sulfate neutre ou à peine acide; ce que l'expérience vérifie.

« La précipitation des dissolutions salines par l'hydrogène sulfuré n'a lieu que lorsque le sulfure qui peut se former est inattaquable par les acides étendus; on sait que cette propriété permet en analyse de séparer certains métaux les uns des autres (1). »

BLENDE

La blende contient fréquemment une forte proportion de sulfure de fer à l'état de mélange intime ou de combinaison qui lui donne souvent une apparence brune et même noire; elle peut être associée avec de la galène, de la pyrite de fer ou de cuivre, et renfermer de l'arsenic. Quant à sa gangue, elle est formée principalement de quartz, de sulfate de baryte et de carbonate de chaux.

1° Dosage du soufre. — La blende pure réduite en poudre fine est attaquable par l'eau régale, mais la plupart du temps, du soufre se sépare en trop petite quantité pour qu'on puisse le séparer et le peser à part, et, d'un autre côté, il est si difficile de l'oxyder complètement, qu'il est préférable d'avoir recours à l'acide hypochloreux. L'emploi de cet oxydant est d'ailleurs indispensable quand la blende contient des quantités notables de plomb et de chaux.

La blende en poudre fine, étant mise en suspension dans l'eau, se dépose en majeure partie au bout de quelques instants; la liqueur trouble, décantée alors, laisse déposer quand on l'abandonne au repos une poussière extrêmement fine,

(1) A. Ditte, *Leçons sur les Métaux*. Paris, Dunod, 1891.

qu'on emploie pour l'analyse. On en pèse un poids déterminé, 3 grammes par exemple, qu'on met de nouveau en suspension dans de l'eau, et on dirige dans la liqueur un courant d'acide hypochloreux qui oxyde tout ce que la matière renferme d'oxydable et en particulier le soufre; l'oxydation étant terminée, on filtre la liqueur après l'avoir étendue d'un peu d'eau, on la fait bouillir pour se débarrasser du chlore, et on précipite le soufre par le chlorure de baryum. Quand la matière ne contient que peu de plomb et de chaux, ce qui est le cas général, la présence de ces corps dans la liqueur ne gêne pas le dosage de l'acide sulfurique.

2° Dosage du zinc et des métaux. — Pour doser les métaux, on attaque 4 grammes de blende porphyrisée par de l'acide chlorhydrique concentré en chauffant doucement, et au bout de plusieurs heures on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique pour dissoudre les dernières traces de métaux. De cette manière il ne se forme qu'une très petite quantité d'acide sulfurique, le soufre reste en très majeure partie non dissous, et on le sépare par filtration. Dans la liqueur obtenue, on ajoute d'abord un peu d'acide nitrique, de manière à peroxyder le fer, puis ensuite un excès d'ammoniaque qui le précipite en même temps que le plomb en entraînant un peu des oxydes de zinc, cuivre... Le précipité est lavé par décantation avec de l'eau ammoniacale, puis il est redissous dans de l'acide nitrique, et la liqueur obtenue évaporée à sec, de manière à détruire complètement le nitrate de fer. Le résidu sec est alors repris par une dissolution concentrée de nitrate d'ammoniaque additionnée d'un peu d'ammoniaque qui dissout l'oxyde de zinc, celui de cuivre, la chaux et un peu d'oxyde de plomb.

Le mélange d'oxydes de fer et de plomb est dissous dans de l'acide chlorhydrique et dans la liqueur étendue d'eau, on précipite le plomb par l'hydrogène sulfuré, puis le sulfure de plomb est transformé en sulfate et pesé. La liqueur débarrassée d'hydrogène sulfuré est traitée par l'acide nitrique, puis on y précipite le fer par l'ammoniaque.

Reste la liqueur qui renferme les autres oxydes et à laquelle on a joint les eaux de lavage du premier précipité et la dissolution de nitrate d'ammoniaque qui a servi à débarrasser l'oxyde de fer des corps qu'il avait entraînés; elle contient le zinc, la chaux, le cuivre et un peu de plomb; on lui ajoute une certaine quantité d'ammoniaque, on l'acidule par l'acide acétique et on y fait arriver de l'hydrogène sulfuré qui précipite le zinc, le plomb et le cuivre qu'on peut ainsi séparer par filtration; on fait bouillir le liquide filtré pour en chasser l'acide sulfhydrique et rassembler le soufre mis en liberté, on filtre pour enlever celui-ci qui sous l'action de la chaleur et de l'air pourrait transformer une partie de l'oxalate de chaux en sulfate, et finalement on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque.

Le mélange des trois sulfures de plomb, de cuivre et de zinc est lavé avec de l'acide sulfhydrique, puis dissous à l'ébullition dans de l'acide chlorhydrique auquel on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique. On filtre après avoir étendu d'eau pour séparer le soufre, et l'on précipite le plomb par un excès d'ammoniaque et d'oxalate d'ammoniaque. L'oxyde de plomb est lavé, séché, fondu et pesé. Le zinc et le cuivre sont alors reprécipités à l'état de sulfures, le mélange

des sulfures, grillé au moufle dans une capsule tarée et pesée, est ensuite repris par de l'acide chlorhydrique, et dans la liqueur on précipite d'abord le cuivre à l'état de sulfocyanate, puis le zinc à l'état de sulfure, qu'on transforme, le premier en sous-sulfure Cu^2S, le second en oxyde par un nouveau grillage. Comme vérification, la somme des poids de cuivre et de zinc transformés en oxydes doit former un total égal à celui de la pesée effectuée après le grillage de leurs sulfures.

Il est rare qu'il soit utile d'opérer une séparation aussi complète. La plupart du temps, le plomb est en petite quantité et il n'y a que des traces de cuivre, de sorte que le mélange des trois sulfures est à peine grisâtre; on le grille alors au moufle et on le pèse. On redissout les oxydes dans l'acide nitrique et on précipite le plomb, comme on l'a dit plus haut, par un mélange d'oxalate d'ammoniaque et d'ammoniaque; en général le précipité blanc d'oxyde est très peu abondant; on le fond au moufle dans une capsule tarée, on le pèse, et son poids est retranché de celui précédemment déterminé pour le mélange des oxydes. Quant au cuivre, on en apprécie la quantité par l'intensité de la coloration bleue de la liqueur ammoniacale.

COMPOSITION DE QUELQUES BLENDES

	PONTPÉAN	CHRISTIANIA	ÉTATS-UNIS	CARINTHIE	BLENDE PURE
Zinc	27,1	53,17	66,30	64,22	67,02
Soufre	38,3	33,73	33,05	32,10	32,98
Fer	19,9	11,79	0,45	1,32	»
Plomb	4,9	0,74	»	0,72	»
Cuivre	»	traces	»	»	»
Quartz	9,8	»	0,70	1,22	»
	100,00	99,43	100,50	99,58	100,00

ESSAI DE ZINC

Les minerais de zinc sont des oxydes, des carbonates, des sulfures ou des silicates. Si on a affaire à des sulfures, le premier traitement à leur faire subir est un grillage; on l'effectue dans la moufle d'un fourneau de coupelle, en chauffant peu d'abord, pour éviter la réduction de l'oxyde de zinc, car le métal est volatil; c'est seulement quand le sulfate de zinc est formé qu'on élève la température de manière à le ramener à l'état d'oxyde.

L'essai de zinc peut se faire par voie sèche ou par voie humide.

1° Essai par voie sèche. — On pulvérise 100 grammes de minerai qu'on mélange intimement avec un poids égal de houille sèche, et le tout est introduit dans une cornue de grès tubulée munie d'une allonge, qui figure ainsi assez bien la disposition industriellement employée pour l'extraction du métal.

Par la tubulure on dirige dans l'appareil un courant d'hydrogène assez lent afin d'éviter les projections, et on chauffe doucement la cornue : l'acide carbonique et la vapeur d'eau sont entraînés. On augmente ensuite la rapidité du courant gazeux et on porte la cornue au rouge blanc, la réduction s'effectue, le

zinc distille dans l'allonge, et l'expérience une fois terminée, il suffira de casser celle-ci pour en retirer le métal et le peser.

On obtient ainsi d'une manière assez exacte le rendement du minerai, qui est toujours inférieur à la teneur réelle en zinc; en particulier il reste toujours une certaine quantité de silicate de zinc dans le résidu. On prélève un échantillon de celui-ci et, après l'avoir grillé au moufle de manière à brûler le charbon, on a une matière dont l'analyse se fera comme nous l'indiquerons à l'article *Silicates* (p. 260).

2° Essai par voie humide. — L'essai de zinc se fait en déterminant quel est le volume d'une liqueur titrée de sulfure de sodium nécessaire pour précipiter complètement le zinc de la dissolution du minerai, préalablement dépouillée de fer et de plomb.

Les opérations à effectuer sont donc :

1° Dissolution du minerai;

2° Elimination du fer et du plomb ;

3° Préparation d'une liqueur titrée de sulfure alcalin ;

4° Dosage du zinc dans la dissolution du minerai.

1° *Dissolution du minerai.* — La blende est préalablement grillée, puis on la dissout dans l'acide chlorhydrique.

2° *Élimination du fer et du plomb.* — La précipitation du fer et du plomb est obtenue par l'ammoniaque. On sait que de cette manière une quantité notable de zinc est entraînée, c'est là un des principaux défauts de la méthode.

3° *Préparation de la liqueur titrée de sulfure alcalin.* — La préparation de la liqueur de sulfure se fait en dissolvant 50 grammes de monosulfure de sodium cristallisé dans 1200 grammes d'eau; on en prend le titre en dissolvant 1 gramme de zinc pur dans l'acide chlorhydrique, étendant à un volume connu V et cherchant le volume de la liqueur sulfurée qu'il faut lui ajouter pour en précipiter totalement le zinc.

4° *Dosage du zinc.* — Il se fait de la même manière, en amenant préalablement le volume de la dissolution du minerai au même volume V que précédemment.

Une grosse difficulté consiste à apprécier exactement le moment où, tant dans la fixation du titre de la liqueur normale que dans celui de la liqueur à analyser, on a exactement précipité le zinc. Le procédé le moins défectueux, celui auquel on s'est finalement arrêté, consiste à opérer à la touche, c'est-à-dire à prendre de temps à autre une goutte de la liqueur zincique, et à la déposer sur un papier satiné à la céruse, qui noircit dès qu'il y a la moindre trace de sulfure alcalin libre dans la liqueur. Si un volume V de liqueur sulfureuse est nécessaire pour précipiter 1 gramme de zinc, et si V′ est le volume employé pour précipiter le zinc contenu dans un gramme de minerai, $\frac{V'}{V}$ est évidemment sa teneur en zinc pur; on arrive ainsi à évaluer rapidement, mais approximativement, la quantité de zinc contenue dans la dissolution; l'erreur principale, et dont il est difficile d'apprécier la valeur, provient de la quantité de zinc entraînée lors de la précipitation du fer.

ANTIMOINE SULFURÉ

Différents minerais. — L'antimoine sulfuré entre dans la composition de plusieurs espèces minérales. A côté de la *stibine*, qui est du sulfure d'antimoine, on trouve la *wolfsbergite* qui renferme du cuivre, la *berthiérite*, du fer, la *zinkénite*, du plomb, la *myargyrite*, de l'argent, etc. Nous supposerons qu'on ait à analyser une stibine contenant du fer, du zinc, du cuivre et du plomb.

Soufre. — La dissolution du minerai, le dosage du soufre se font comme pour la blende, nous n'y reviendrons pas.

Fer. — Pour déterminer l'antimoine et les métaux qui lui sont associés, on opère sur 5 grammes de minerai porphyrisé qu'on attaque par l'acide chlorhydrique; on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique, s'il n'y a que des traces de plomb, et davantage de cet acide si le plomb est en quantité notable. La dissolution refroidie est alors soumise à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite le plomb, le cuivre, l'antimoine et le zinc; la liqueur séparée de ces métaux est réunie aux eaux de lavage du précipité, bouillie pour chasser l'hydrogène sulfuré, filtrée pour séparer le soufre, bouillie de nouveau avec de l'acide nitrique pour peroxyder le fer, puis on précipite celui-ci par l'ammoniaque.

Antimoine. — On s'assure que la liqueur débarrassée du fer ne contient pas de zinc et au besoin on précipite ce métal par le sulfhydrate d'ammoniaque pour le réunir au précipité de sulfures donné par l'hydrogène sulfuré. Celui-ci est traité par le sulfhydrate d'ammoniaque qui dissout l'antimoine, on filtre, et dans la liqueur claire on dosera ce métal comme d'ordinaire en le précipitant à l'état de sulfure, que l'on réduit ensuite avec les précautions convenables par l'hydrogène (p. 131).

Plomb. — Les sulfures de plomb, de zinc et de cuivre sont redissous alors dans l'acide chlorhydrique et le plomb précipité par l'oxalate d'ammoniaque et l'ammoniaque. L'oxalate de plomb se sépare seul, si l'on ajoute une quantité suffisante d'ammoniaque pour redissoudre les oxydes de zinc et de cuivre; on le décompose par la chaleur et on pèse l'oxyde de plomb après l'avoir fondu.

Cuivre et zinc. — Enfin, dans la liqueur rendue fortement acide par l'acide acétique, on précipite le cuivre et le zinc par l'hydrogène sulfuré, on sépare les sulfures aussi bien que possible du filtre qu'on incinère à part et on calcine le tout dans un creuset fermé avec du soufre. L'augmentation de poids du creuset donne le poids du mélange de sulfures. On évalue la quantité de cuivre en comparant la couleur de la dissolution ammoniacale qui le contient avec celle d'autres liqueurs cuivriques de titres connus; et par différence on a la quantité de zinc.

COMPOSITION DE QUELQUES MINERAIS D'ANTIMOINE

	STIBINE PURE	WOLFSBERGITE	BERTHIÉRITE	ZINKÉNITE
Antimoine	71,76	46,81	52,00	44,99
Soufre	28,24	26,34	30,30	22,58
Cuivre	»	24,66	»	0,42
Fer	»	1,39	16,00	»
Plomb	»	0,56	»	31,84
Zinc	»	»	0,30	»
	100,00	99,56	98,60	99,23

ESSAI D'ANTIMOINE

La méthode précédente est trop délicate et trop longue pour la pratique industrielle, où il suffit d'obtenir la teneur en antimoine. D'autre part les méthodes d'essai par voie sèche sont inexactes et donnent des résultats variables pour divers expérimentateurs, par suite de la volatilité de l'antimoine; les pertes sont surtout considérables avec les minerais pauvres, pour lesquels elles peuvent atteindre jusqu'à 30 p. 100.

Méthode de M. A. Carnot. — Pour remédier à cet inconvénient, M. A. Carnot a imaginé un mode d'essai par voie humide qui donne des résultats beaucoup plus satisfaisants.

La méthode consiste à dissoudre l'antimoine par l'acide chlorhydrique et à le précipiter par l'étain pour le peser à l'état métallique.

On prend une quantité de minerai telle qu'elle renferme environ 1 gramme d'antimoine, et on l'attaque, comme nous l'avons indiqué plus haut, avec 50 à 60 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré. L'opération s'effectue dans un matras qu'on chauffe au bain de sable, sans aller jusqu'à l'ébullition, de manière à éviter les pertes par entraînement. Quand l'attaque paraît ne plus faire de progrès, on décante la liqueur acide sur un filtre, et on la remplace par de l'acide nouveau, puis enfin par de l'acide chlorhydrique auquel on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique; finalement on lave la gangue demeurée non dissoute avec de l'acide étendu. La liqueur à laquelle on parvient par le mélange des liquides d'attaque successifs est alors étendue de son volume d'eau, puis on y introduit une lame d'étain et on chauffe vers 80 degrés. Au bout d'une heure et demie, la précipitation est complète. On laisse déposer l'antimoine, on décante la liqueur, et on lave avec de l'eau chlorhydrique. Finalement on dépose le métal sur un filtre taré et on termine le lavage avec de l'eau chaude, puis un peu d'alcool. On sèche à 100 degrés et on pèse. On obtient ainsi un résultat exact à 1 dixième près.

Si le minerai contient de l'antimoine oxydé, il est très difficile d'éviter les pertes soit par suite de volatilisation, soit par suite de dissolution incomplète de l'antimoine, il est préférable alors de sulfurer le minerai au moyen d'un dispositif indiqué par M. A. Carnot et qui est le suivant :

Dans la fiole d'attaque, on introduit le minerai en poudre très fine et on fait

arriver à sa surface un tube permettant d'amener de l'hydrogène sulfuré. Quand l'appareil est bien purgé d'air, on chauffe vers 300 degrés, en agitant la poudre de temps en temps. Dans ces conditions, la sulfuration se produit et elle est complète au bout d'une heure. Après refroidissement il n'y a plus qu'à continuer les opérations dans la même fiole en opérant comme nous l'avons indiqué plus haut.

Le fer et le zinc n'apportent aucune complication. Si le minerai contient du plomb, l'antimoine pesé contiendra du chlorure de plomb. Il conviendra alors de le dissoudre dans du polysulfure de sodium, qui laissera non dissous le sulfure de plomb, contenant souvent un peu d'oxyde formé pendant la dessiccation; on lave le sulfure de plomb, on le transforme en sulfate et on pèse ce dernier.

PYRITES DE FER

Les pyrites constituent des espèces nombreuses qui, outre le fer et le soufre, peuvent contenir du cuivre, de l'arsenic, du zinc, associés à une gangue plus ou moins complexe. Les pyrites de fer sont utilisées à la fabrication de l'acide sulfurique; les éléments qu'on a intérêt à y doser sont donc le soufre et l'arsenic. Quant à l'analyse complète de la pyrite, elle se fera comme celle des pyrites de cuivre.

1° Dosage du soufre. — Pour effectuer une détermination rigoureuse du soufre, on devrait opérer l'attaque par l'acide hypochloreux. Industriellement on se borne à employer comme mélange oxydant une eau régale formée de 1 partie d'acide chlorhydrique avec 3 parties d'acide nitrique à 40° B. Une partie du soufre se sépare sous la forme de poussière jaune ou de gouttelettes fondues; on étend alors la liqueur d'eau, et si le soufre est pulvérulent, on le dépose sur un filtre taré; s'il est en gouttelettes, on le lave par décantation et on le rassemble dans un petit creuset taré; dans les deux cas on en détermine le poids. On le brûle ensuite de manière à s'assurer qu'il n'avait pas retenu de métal. La partie insoluble dans l'eau régale est comptée comme gangue. Quant au soufre qui a été dissous, on le dose comme d'ordinaire à l'état de sulfate de baryte, qu'on lave avec soin pour le débarrasser du nitrate de la même base qu'il aurait pu entraîner.

2° Recherche de l'arsenic. — Les pyrites employées à la préparation de l'acide sulfurique ne doivent contenir que des traces d'arsenic. On se borne alors la plupart du temps à un essai à l'appareil de Marsh, qu'on peut dans tous les cas faire servir au dosage approximatif de l'arsenic en opérant comme nous l'avons dit (p. 52). Pour préparer la liqueur d'essai, on attaque 2 grammes de pyrite réduite en poudre fine par l'eau régale, on étend d'eau et on filtre, puis on ajoute de l'ammoniaque. Le précipité lavé avec de l'acide sulfhydrique est redissous dans l'acide sulfurique et amené à un volume connu, dont on introduit une fraction déterminée dans l'appareil de Marsh.

ANALYSES DE PYRITES

	CHENAY	SAINT-BEL
	—	—
Soufre	48,57	46,62
Fer	43,20	30,07
Arsenic	traces	0,05
Gangue	4,71	13,92
Humidité	3,52	0,47
	100,00	100,00

SULFURE DE MOLYBDÈNE

Dosage du soufre. — On dissout le sulfure de molybdène réduit en poudre fine, en le faisant digérer pendant plusieurs heures avec de la potasse concentrée et pure, au voisinage de l'ébullition, puis faisant arriver dans le mélange un courant de chlore qui dissout rapidement la totalité de la matière. La liqueur est alors acidulée par de l'acide chlorhydrique et chauffée de manière à éliminer le chlore; puis on lui ajoute du chlorure de baryum en se gardant bien de faire bouillir pour rassembler le sulfate de baryte, car on précipiterait ainsi de l'acide molybdique. On laisse le sulfate de baryte déposer lentement, puis on décante la liqueur claire et on lave le précipité un nombre suffisant de fois avec de l'eau chargée d'acide chlorhydrique pour éliminer tout l'acide molybdique; c'est alors seulement qu'on fait bouillir et qu'on filtre pour séparer le sulfate de baryte.

Dosage du molybdène. — Le sulfure de molybdène est en général une matière très pure contenant rarement des traces de cuivre, aussi est-il plus simple et plus exact de doser les impuretés que le molybdène. On traite 2 grammes du minéral par l'eau régale; quand il ne reste plus que du soufre non dissous, on filtre pour s'en débarrasser, et dans la liqueur étendue d'eau et additionnée d'ammoniaque on précipite les métaux étrangers par du sulfhydrate d'ammoniaque. S'il se forme un dépôt de sulfures, on le sépare sur un filtre et on en fait l'analyse.

Pour doser le molybdène, on traite la liqueur qui le contient par de l'acide chlorhydrique de manière à décomposer le sulfhydrate d'ammoniaque, et on chauffe doucement pour chasser l'hydrogène sulfuré; le sulfure de molybdène se dépose mélangé avec du soufre résultant de la destruction du sulfhydrate; on le lave à l'eau bouillante, d'abord par décantation, puis sur un filtre, et l'on prolonge les lavages de manière à débarrasser le sulfure des dernières traces d'alcali qu'il peut retenir. On redissout finalement dans le sulfhydrate d'ammoniaque le sulfure bien lavé, et on le précipite de nouveau par l'acide chlorhydrique, on le lave par décantation, puis on le fait tomber sur un filtre que l'on sèche à 100 degrés. On détache le sulfure de molybdène qu'on dépose dans une nacelle pesée, on incinère le filtre et on ajoute ses cendres à la matière principale avec un peu de soufre en poudre. La nacelle est alors introduite dans un tube de porcelaine traversé par un courant d'hydrogène; on chauffe, très lentement d'abord, puis graduellement jusqu'au rouge vif qu'on maintient pendant

un quart d'heure environ, enfin on laisse refroidir dans l'hydrogène. La nacelle pesée de nouveau donne le poids du sulfure MoS^2.

On voit que le dosage du molybdène est très délicat. Il faut en effet chauffer très lentement d'abord si on veut éviter la volatilisation de chlorure de molybdène, formé à la faveur du chlorhydrate d'ammoniaque retenu par le précipité; pour cette raison, si la dissolution molybdique n'a pas donné de précipité avec le sulfhydrate d'ammoniaque, il est plus exact de doser le molybdène par différence.

SULFURES D'ARSENIC

L'arsenic se rencontre dans la nature à l'état d'orpiment et à l'état de réalgar; d'autre part, on le précipite souvent à l'état de sulfure, mais celui-ci contenant une proportion variable de soufre, il n'est pas possible de déduire de son poids la quantité d'arsenic. Nous allons indiquer comment il convient d'opérer pour précipiter l'arsenic d'une dissolution qui en contient et pour le doser dans le sulfure précipité; la méthode s'appliquera d'ailleurs à l'analyse des sulfures naturels après qu'on les aura préalablement dissous dans l'eau régale.

Dosage de l'arsenic. — La liqueur arsenicale est acidulée par l'acide chlorhydrique, puis on y fait passer lentement un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à ce qu'elle en soit sursaturée; enfin on l'abandonne au repos, l'arsenic se précipite entièrement. Mais la formation est parfois très lente, surtout quand on a affaire à des dissolutions d'acide arsénique, et il est bon de s'assurer, après séparation du précipité, qu'un courant prolongé d'acide sulfhydrique n'agit plus sur la liqueur.

Le sulfure d'arsenic déposé est filtré, puis lavé et, pendant qu'il est encore humide, on le place avec son filtre dans un petit ballon où on le traite à chaud par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse en ajoutant celui-ci par petites portions successives jusqu'à ce que tout soit dissous, ce qui arrive rapidement. La liqueur est alors filtrée pour séparer de petits débris du filtre, sursaturée par l'ammoniaque et additionnée de liqueur magnésienne (p. 183) qui précipite l'arsenic à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien. Après une douzaine d'heures le précipité est complètement rassemblé, on décante la liqueur et on le recueille sur un filtre taré où on le lave avec de l'eau ammoniacale, enfin on dessèche à 100 degrés de manière à l'amener à présenter un poids constant; il correspond alors à la formule MgO, AzH^4O, AsO^5, HO.

GALÈNE

La galène contient fréquemment, outre une gangue siliceuse, des sulfures associés à celui de plomb, et en particulier ceux de fer, de cuivre, de zinc et d'antimoine; presque toujours elle est argentifère.

Plomb. — L'attaque du minerai mis en poudre impalpable se fait avec de

l'acide azotique fumant, bien exempt de chlore et d'acide sulfurique; on arrive ainsi à oxyder complètement le soufre. Quand l'attaque est terminée, on chasse par ébullition l'acide nitrique en excès, et on verse dans la liqueur une quantité d'acide sulfurique suffisante pour précipiter tout le plomb; après refroidissement, on décante le liquide qui surnage le précipité, on le remplace un certain nombre de fois par de l'eau aiguisée d'acide sulfurique, et finalement on jette le précipité insoluble sur un filtre. Il est formé de sulfate de plomb, de silice et peut-être d'un peu de soufre. Pour séparer ces matières, on le fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique étendu, qu'on décante à mesure qu'il est saturé de chlorure de plomb, pour le remplacer par d'autre, de manière à dissoudre tout le plomb; on dépose le résidu sur un filtre, et on le lave pendant un certain temps, d'abord avec de l'eau chargée d'acide chlorhydrique, ensuite avec de l'eau bouillante, enfin on le sèche et on le calcine. Son poids donne celui de la silice. Si on a préalablement déterminé le poids du précipité, une différence donne celui du sulfate de plomb; dans tous les cas on peut précipiter de nouveau le plomb à l'état de sulfate et peser celui-ci.

Argent. — La liqueur sulfurique ne contient plus que les métaux étrangers; on commence par précipiter l'argent avec de l'acide chlorhydrique, et on laisse reposer pour permettre au chlorure de se rassembler; on le recueille sur un filtre, où on le lave, puis il est pesé avec les précautions ordinaires.

Autres métaux. — Dans la liqueur débarrassée de l'argent on précipite le cuivre et l'antimoine par l'hydrogène sulfuré; les sulfures sont séparés sur un filtre, lavés avec de l'acide sulfhydrique, puis traités par le sulfhydrate d'ammoniaque qui redissout tout l'antimoine, en sorte qu'il est possible de séparer les deux métaux et de doser séparément chacun d'eux.

La liqueur filtrée ne renferme plus que le zinc et le fer; on la partage en deux parties; dans l'une on dose le fer par la méthode de Margueritte (p. 115), l'autre est évaporée presque à sec de façon à éliminer l'eau et l'excès d'acide sulfurique; le résidu sec est repris par l'eau de manière à dissoudre les deux sulfates et la dissolution traitée par de l'acétate de baryte, puis par de l'acide acétique. Comme on ne peut faire bouillir la liqueur pour séparer le sulfate de baryte, on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, qui précipite le zinc à l'état de sulfure; celui-ci est parfois un peu gris à cause de la présence d'un peu de sulfure de fer, mais il devient parfaitement blanc si on chauffe, tout en maintenant le courant d'hydrogène sulfuré. Le précipité obtenu après digestion avec la liqueur est filtré, lavé avec de l'eau chargée d'acide sulfhydrique et finalement traité par l'acide chlorhydrique faible qui redissout le zinc. La liqueur se trouve ainsi séparée en deux autres, qui contiennent l'une le zinc, l'autre le fer. De la première on reprécipitera le zinc; après avoir oxydé la deuxième, on en sépare le sesquioxyde de fer par l'ammoniaque, ce qui donnera une vérification du dosage volumétrique.

COMPOSITION DE QUELQUES GALÈNES

		SARDAIGNE	PONTPÉAN	GALÈNE PURE
Pyrite de fer	Fer	73,10	78,48	86,62
	Soufre	11,21	11,72	13,38
Galène	Plomb	1,35	2,00	»
	Soufre	1,64	2,40	»
Blende	Zinc	3,80	2,64	»
	Soufre	1,88	1,32	»
Sulfure d'antimoine		0,95	»	»
— de cuivre		1,23	»	»
Silice		4,35	1,40	»
		99,95	99,96	100,00

ESSAI DE PLOMB

1° Minerais pauvres en sulfures étrangers. — La méthode la plus employée consiste à réduire la galène par le fer. La réaction :

$$PbS + Fe = FeS + Pb + [11,9 - 8,9] \qquad [+3,0]$$

est en effet exothermique; d'autre part, si on opère à température élevée, le sulfure de zinc qui peut se trouver associé à celui de plomb sera partiellement décomposé en soufre libre et métal. Le soufre s'unira au fer, le zinc sera en majeure partie volatilisé, en sorte que grâce à la dissociation de son sulfure, le zinc disparaîtra presque complètement, bien que la réaction :

$$ZnS + Fe = FeS + Zn + [11,9 - 21,5] \qquad [-9,6]$$

soit endothermique.

Le sulfure d'antimoine sera décomposé, car on a :

$$SbS^3 + 3Fe = 3FeS + Sb + [3.11,9 - 17,0], \qquad [+18,7]$$

et l'antimoine qui n'est pas volatil se réunira au plomb, de telle sorte que si le sulfure d'antimoine est en proportion notable, l'essai n'apprendra rien sur la teneur en plomb.

Le sulfure de cuivre est réduit par le fer, car les réactions :

$$Cu\ S + Fe = FeS + Cu + [11,9 - 5,1] \qquad [+6,8]$$
$$Cu^2S + Fe = FeS + Cu^2 + [11,9 - 10,1] \qquad [+1,8]$$

sont toutes deux exothermiques; le cuivre, comme l'antimoine, passe d'ailleurs dans le culot métallique.

Pour réaliser l'opération, on emploie un creuset de fer forgé de 8 à 12 centimètres de haut qu'on chauffe au rouge sombre et qui fournit le fer nécessaire à la réduction. On y introduit 25 à 50 grammes de minerai, puis 12 à 15 grammes de carbonate de soude, et l'on recouvre le tout avec une couche de sel marin sec; puis le creuset étant fermé, on élève graduellement la température jusqu'au rouge vif, qu'on maintient un quart d'heure. Le creuset est alors retiré du feu

pendant que la masse qu'il contient est encore fondue, et on la coule dans une lingotière. Le plomb est en général bien séparé de la scorie, mais si celle-ci contenait quelques globules de métal disséminés dans sa masse, il suffirait de la fondre avec de la crème de tartre pour les en séparer.

2° Minerais riches en sulfures étrangers. — La méthode précédente ne peut s'appliquer dans ce cas, il convient alors d'opérer comme nous allons l'indiquer.

On réduit le minerai en poudre très fine et on en dissout de 5 à 10 grammes, suivant sa richesse, dans de l'acide nitrique légèrement chauffé; quand l'attaque est terminée on verse dans la liqueur de l'acide sulfurique et on évapore jusqu'à sec, puis on reprend par l'eau pour séparer la partie insoluble qui contient du sulfate de plomb, du soufre, la gangue et des oxydes d'antimoine et d'arsenic; s'il y a beaucoup d'antimoine, on traite le dépôt par de l'eau régale afin d'en séparer la majeure partie. En tous cas, le sulfate de plomb impur est ensuite réduit dans un creuset de terre par un mélange de charbon et de fer en présence de carbonate de potasse et sous une couche de sel marin; la réaction :

$$SO^3,PbO + 2C + Fe = 2CO^2 + FeS + Pb + [2.48,5 + 11,9 - 107,0] \quad [+1,9]$$

est en effet exothermique.

On le voit, l'attaque du minerai et l'action de l'acide sulfurique ont pour but de se débarrasser de la majeure partie de l'antimoine. Le zinc et l'arsenic disparaissent en se volatilisant comme dans l'essai des minerais renfermant peu de sulfures étrangers.

Recherche de l'argent. — L'argent passe en entier dans le culot obtenu en réduisant le minerai par le fer, c'est donc là qu'il convient de le rechercher; on soumet ce plomb à la coupellation en opérant comme nous l'avons indiqué.

SULFURES DE CUIVRE

Les minerais sulfurés de cuivre sont les plus abondants, ils sont très nombreux, eu égard à la nature et à la quantité des substances qui peuvent leur être associées: pyrite de fer, blende, galène, oxyde d'étain, pyrite arsenicale, antimoine, avec une gangue qui peut contenir du quartz, du sulfate de baryte, du carbonate de fer, du carbonate de chaux. Nous n'examinerons ici que deux cas, celui des cuivres pyriteux et des cuivres gris. Nous indiquerons aussi comment on fait l'analyse d'un produit de fabrication (*matte*).

CUIVRE PYRITEUX

Composition. — Les cuivres pyriteux sont les minerais de cuivre les plus répandus; indépendamment du cuivre et du soufre, ils contiennent toujours

du fer, et peuvent renfermer aussi de l'étain et du zinc. Leur gangue est constituée par du quartz, du sulfate de baryte, des carbonates de fer et de chaux. Suivant la nature et la quantité des éléments qui les constituent et selon la nature de leur gangue, on emploie des procédés d'analyse un peu différents; nous allons examiner le cas particulier d'un minerai qui contiendrait de la pyrite de fer, de la blende, du fer carbonaté, du carbonate de chaux et du quartz.

Dosage des métaux et du quartz. — On prend 3 grammes de minerai réduit en poudre fine, et on l'attaque dans un matras par de l'acide chlorhydrique auquel on ajoute de temps à autre quelques gouttes d'acide nitrique, de manière à dissoudre les métaux en oxydant le moins possible de soufre pour éviter, si la quantité de carbonate de chaux est notable, la formation d'un précipité de sulfate de chaux. Dans tous les cas, il sera prudent d'étendre la liqueur pour dissoudre celui qui a pu se produire; on filtre pour séparer le quartz et le soufre, on brûle le filtre après lavage et on pèse le résidu qui est formé de quartz.

La liqueur renferme les métaux; on la traite par un courant d'hydrogène sulfuré et on sature peu à peu par l'ammoniaque : le cuivre, le fer et le zinc sont totalement précipités, en sorte qu'en filtrant il ne passe que la chaux.

Les sulfures convenablement lavés à l'acide sulfhydrique sont redissous dans de l'acide nitrique, et dans la liqueur qui doit contenir finalement $\frac{1}{10}$ d'acide azotique de densité 1,2, on dose électrolytiquement le cuivre par le procédé que nous indiquerons (p. 494) et qui est universellement employé aujourd'hui. Si le minerai renfermait trop de fer, il faudrait précipiter d'abord le cuivre à l'état de sulfure, séparer celui-ci et le redissoudre dans l'acide nitrique pour avoir la liqueur qu'on soumet à l'électrolyse. Une fois le cuivre déposé, il reste en dissolution le fer et le zinc qu'on dose soit par le procédé indiqué à propos de la galène, soit par la méthode de M. Riban (p. 194).

Dosage du soufre. — On attaque le minerai par l'acide hypochloreux, de manière à oxyder tout le soufre; la liqueur est filtrée pour séparer la gangue qu'on lave longtemps à l'eau bouillante; on réunit les eaux de lavage à la liqueur principale et on fait bouillir pour chasser le chlore, on précipite alors l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, et on pèse le sulfate de baryte après l'avoir bien lavé.

Dosage de l'acide carbonique et des carbonates. — Un procédé général sera indiqué, à propos de l'analyse des calcaires (p. 201), mais on peut doser ces matières en attaquant le minerai finement pulvérisé par de l'acide acétique, qui dissout les carbonates de chaux et de fer, sans toucher aux sulfures métalliques, si l'on évite le contact de l'air. On obtient ainsi une liqueur qui contiendra les métaux qui étaient carbonatés et dans laquelle on pourra les déterminer par les méthodes habituelles.

COMPOSITION DE QUELQUES CUIVRES PYRITEUX

	Cuivres pyriteux			Pyrites cuivreuses	Cuivres panachés	
	Allemand.	Cornouailles.	Norwège.	Toscano.	Norwège	Cornouailles.
Cuivre	33,3	34,25	32,65	15,28	59,71	57,89
Soufre	32,0	35,50	33,88	15,28	24,49	26,84
Fer	30,0	30,00	32,77	13,49	11,12	14,94
Quartz	2,6	»	0,32	29,00	3,84	»
Pyrite de fer { Fer	»	»	»	12,00	»	»
Pyrite de fer { Soufre	»	»	»	14,00	»	»
Acide carbonique	»	»	»	0,90	»	»
	97,9	99,75	99,62	99,95	99,16	99,67

CUIVRE GRIS

Composition. — Les cuivres gris sont des sulfures complexes de cuivre caractérisés par la présence de quantités variables d'arsenic et d'antimoine; ce sont donc des mélanges variables d'arsénio-sulfures et d'antimonio-sulfures. Les échantillons les plus nets ont pour formule :

$$4\,(CuS, AgS, FeS, ZnS, HgS)\,SbS^3 + AgS^3.$$

Leur analyse peut se faire par voie sèche ou par voie humide.

I. Analyse par voie sèche. — On chauffe doucement le cuivre gris dans un courant de chlore sec; le soufre, l'arsenic, l'antimoine, le mercure, une partie du fer et du zinc sont entraînés à l'état de chlorures volatils; le cuivre, du fer et du zinc demeurent à l'état de chlorures fixes. La figure 32 représente l'appareil au moyen duquel on fait cette chloruration.

Le tube G placé à la suite de l'ampoule *b* destinée à contenir le minerai, doit être large afin d'éviter son obstruction par les chlorures; l'appareil à chlore figuré sur le dessin serait avantageusement remplacé par celui de M. Schlœsing, dont la conduite est si commode; enfin les caoutchoucs qui relient les différentes pièces de l'appareil doivent avoir été préalablement bouillis avec de la soude, pour les débarrasser de la majeure partie de leur soufre.

Un poids connu de cuivre gris, finement pulvérisé, est introduit dans la boule tarée *b*, puis l'appareil étant en place, et le tube à trois boules T ayant reçu une quantité convenable d'acide chlorhydrique faible et d'acide tartrique, ce dernier destiné à empêcher la précipitation de l'antimoine, on fait passer un courant de chlore pour balayer l'air de l'appareil. L'attaque commence en général à froid, la température s'élève et on chauffe légèrement pour rendre la réaction complète et déterminer le départ de tous les chlorures volatils sans pour cela fondre la matière. Le courant de chlore doit être très lent de façon à assurer l'absorption complète des chlorures par l'appareil à boules, et comme il peut s'en condenser des traces dans le tube G, il est nécessaire de le chauffer à la fin de l'opération pour les faire passer dans le tube à boules.

Quand l'attaque est terminée, on coupe le tube G un peu au-dessus du bouchon, on ferme immédiatement la portion de ce tube qui reste sur l'appareil à boules, et on abandonne l'appareil à lui-même pendant 24 heures. Au bout de ce temps, on enlève le bouchon, on lave le tube G avec de l'acide chlorhydrique étendu, de manière à dissoudre les dernières traces de chlorures qui

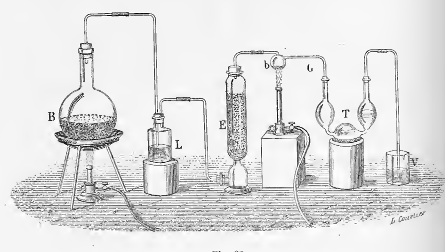


Fig. 32.

pourraient y être encore adhérentes, on reçoit l'eau de lavage dans l'appareil à boules, et finalement on verse dans une capsule le contenu de celui-ci.

Quant au résidu fixe resté dans la boule *b*, on lui laisse prendre l'humidité atmosphérique de façon à ce que quand on voudra le dissoudre, l'hydratation ne soit pas accompagnée d'un dégagement de chaleur trop considérable qui pourrait causer des projections de matière.

I. *Analyse du résidu fixe.* — On le traite par de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique, avec laquelle on le laisse digérer jusqu'à ce que tout soit dissous, à l'exception du chlorure d'argent, que l'on filtre et pèse comme d'ordinaire après l'avoir lavé à l'eau bouillante pour dissoudre le chlorure de plomb qu'il pourrait retenir (bournonite). La liqueur est alors traitée par l'hydrogène sulfuré qui précipite le cuivre et parfois des traces de plomb. Si le sulfure de cuivre est seul, on le pèse après lavage à l'état de sous-sulfure Cu^2S, comme nous l'avons indiqué (p. 155). S'il est mélangé de sulfure de plomb, on redissout le tout dans l'acide nitrique, puis on ajoute un peu d'acide sulfurique, de manière à précipiter le plomb, on sépare ensuite de nouveau le cuivre par l'hydrogène sulfuré; la liqueur ne renferme plus alors que le fer et le zinc et on les séparera comme d'habitude (p. 194).

II. *Analyse des produits volatils.* — La liqueur dans laquelle on a condensé les chlorures volatils contient le mercure, l'antimoine, l'arsenic, un peu de zinc,

du fer, et presque tout le soufre à l'état d'acide sulfurique, mais une petite quantité de ce dernier peut être restée inattaquée.

Dans le premier cas, on le dosera à l'état de sulfate de baryte ; dans le second cas, il vaut mieux renoncer à utiliser l'expérience pour le dosage et opérer celui-ci sur une nouvelle portion de minéral, comme nous l'indiquerons plus loin. Si l'on a précipité l'acide sulfurique par un sel de baryte, il faut se débarrasser de l'excès de celui-ci en le précipitant à son tour par l'acide sulfurique, puis dans la liqueur chauffée à 60 degrés on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, que l'on maintient jusqu'à refroidissement complet. La fiole dans laquelle on opère est alors bouchée, puis abandonnée pendant 12 heures au repos, de manière à assurer la précipitation complète des sulfures qu'on lave ensuite à l'acide sulfhydrique sur un filtre taré. Le précipité séparé aussi complètement que possible du filtre est mis en digestion avec du sulfhydrate d'ammoniaque concentré avec lequel on aura préalablement arrosé le filtre, pour dissoudre les petites quantités de sulfures d'arsenic et d'antimoine qu'il pourrait retenir. Cette digestion se fait en vase clos pendant 12 heures de manière à assurer la dissolution complète des sulfures d'arsenic et d'antimoine ; au bout de ce temps le sulfure de mercure est complètement noir et on le dépose sur le filtre taré précédent, où on le lave avec de l'eau chargée de sulfhydrate d'ammoniaque, puis avec de l'eau pure : de son poids on déduira celui du mercure.

Quant aux sulfures d'arsenic et d'antimoine, ils seront séparés comme on l'a dit (p. 131).

Il ne reste plus à doser que le fer et la petite quantité de zinc qui a pu être entraînée si on a chauffé fort. La dissolution qui les contient est neutralisée par l'ammoniaque, puis additionnée de sulfhydrate d'ammoniaque qui précipite complètement les deux métaux et quand les sulfures se sont bien rassemblés, on décante la liqueur et on fait tomber le précipité sur un filtre ; on le lave à l'acide sulfhydrique, puis on le dissout à l'aide du mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse. Dans la liqueur étendue d'eau et filtrée, on séparera le fer du zinc.

Dosage du soufre. — On mélange le minerai réduit en poudre fine avec trois fois son poids de nitrate de potasse pulvérisé et autant de carbonate de soude sec. Le tout est introduit dans un creuset de platine au fond duquel on place préalablement un peu de carbonate de soude, puis on chauffe à fusion, et quand l'attaque touche à sa fin on porte le creuset au rouge. La masse refroidie est reprise par de l'eau, la liqueur filtrée est saturée avec précaution d'acide chlorhydrique, et finalement on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

II. Méthode par voie humide. — 1° *Attaque.* — Elle peut se faire avec une eau régale très riche en acide chlorhydrique, sauf dans le cas où la quantité d'antimoine est considérable, et où il faudra avoir recours à l'acide hypochloreux, ou à la potasse et au chlore. Quand on emploie l'eau régale, il se sépare en général du soufre et le dosage de cet élément se trouve divisé en

deux parties. Avec l'acide hypochloreux, au contraire, ce dosage se fait en une seule fois.

2° *Dosage des métaux.* — On attaque 4 grammes de minerai par l'acide chlorhydrique, en ajoutant de temps à autre quelques gouttes d'acide nitrique et en chauffant vers 50 degrés. Quand tous les métaux sont dissous, on introduit dans la liqueur 1 gramme environ d'acide tartrique et on étend d'eau; si la gangue contient du sulfate de baryte, il reste insoluble, en sorte qu'on peut le séparer et le peser; en retranchant le soufre qu'il renferme du soufre total, on a le poids de celui qui entre dans la matière à l'état de sulfure.

On sature la liqueur acide par de l'ammoniaque et on ajoute un excès de sulfhydrate d'ammoniaque; le fer, le cuivre, le zinc et le cobalt, s'il s'en trouve dans le minerai, sont précipités avec un peu de sulfure de nickel entraîné, tandis que les sulfures d'arsenic et d'antimoine se dissolvent. On laisse digérer le précipité avec la liqueur en vase clos pendant 24 heures en agitant de temps à autres, puis on décante le liquide clair, on lave plusieurs fois le précipité avec de l'eau chargée de sulfhydrate d'ammoniaque, enfin on termine le lavage sur un filtre où on rassemble le précipité. La liqueur filtrée contient un grand excès de sulfhydrate d'ammoniaque; on le détruit par une quantité d'acide chlorhydrique juste suffisante et de cette manière on reprécipite les sulfures d'arsenic, d'antimoine, de nickel, avec du soufre.

Le précipité, parfois très volumineux, est lavé par décantation un grand nombre de fois, de manière à le débarrasser du sel ammoniac, puis on le reçoit sur un filtre taré, où l'on continue encore les lavages; enfin on le sèche à 100 degrés jusqu'à ce que son poids ne varie plus et on le pèse, ce qui donne le poids du soufre et des sulfures métalliques. On détache la majeure partie du précipité d'après le filtre et on la pèse après pulvérisation. On aura ainsi les éléments nécessaires pour calculer le résultat rapporté à la masse totale.

On divise, en général, la matière en deux parties, dont l'une sert au dosage du soufre et du nickel, l'autre à celui de l'arsenic et de l'antimoine.

La première détermination se fait simplement en dissolvant la matière par le chlore et la potasse. On sépare l'oxyde de nickel qui peut rester insoluble et, dans la liqueur, on dose le soufre à l'état de sulfate de baryte. Le nickel est déduit par différence.

Pour doser l'arsenic et l'antimoine, on redissout les sulfures au moyen d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse et, après s'être débarrassé du chlore, on précipite l'arsenic au moyen d'ammoniaque en excès et de la liqueur magnésienne. Il se forme un dépôt d'arséniate ammoniaco-magnésien, qu'on traite comme nous avons dit (p. 56).

On précipite ensuite le nickel par quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque, et dans la liqueur filtrée, augmentée des eaux de lavage du précipité, on dose l'antimoine (p. 131).

Le précipité de sulfures, insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque, est alors traité de manière différente, suivant qu'il contient ou non des quantités notables de zinc.

S'il n'en renferme que des traces, on précipite la dissolution des sulfures

par l'hydrogène sulfuré; seul, le cuivre se sépare, et son sulfure, lavé comme il convient, est redissous dans l'acide nitrique et dosé électrolytiquement, ou bien on se contente de le traiter par la méthode de Rivot (Cu^2S). Dans la liqueur, il ne reste plus alors que le fer et le cobalt, qu'on séparera facilement.

Si le minerai contient du zinc, après avoir séparé le cuivre par électrolyse, on réunit la liqueur à celle d'où l'on a précipité ce métal (le sulfure de cuivre pourrait, en effet, avoir entraîné un peu des autres métaux), on la fait bouillir avec de l'acide nitrique pour peroxyder le fer, qu'on précipite par un excès d'ammoniaque et qu'on lave à l'eau ammoniacale. Il ne renferme pas de cobalt si le lavage a été bien fait, mais il contient toujours du zinc. On calcine les oxydes au rouge vif, et on les pèse, puis on les soumet au rouge à l'action d'un courant d'hydrogène; le fer reste seul, on le pèse, et par différence on a le zinc qui avait été entraîné.

Mais la presque totalité de ce métal est restée avec le cobalt dans la liqueur ammoniacale. On traite celle-ci par de la potasse, et l'on fait bouillir jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque. L'oxyde de cobalt se précipite, entraînant en général un peu d'oxyde de zinc, mais comme celui-ci est en très petite quantité, si même il y en a dans le minerai, on ne commet qu'une erreur très petite en considérant l'oxyde de cobalt comme pur. Quant au zinc, il sera précipité en liqueur acétique par l'hydrogène sulfuré.

COMPOSITION DE QUELQUES CUIVRES GRIS

	SAINTE-MARIE	FREYBERG	CLAUSTHAL	WOLFSBERG
	—	—	—	—
Cuivre..........	40,60	41,07	34,48	9,05
Soufre..........	26,85	28,11	24,73	19,87
Fer............	4,66	2,22	2,27	0,84
Arsenic..........	10,19	18,87	»	3,22
Antimoine........	12,46	»	28,34	24,28
Zinc...........	3,69	8,90	5,55	»
Nickel..........	»	»	»	5,47
Cobalt..........	»	»	»	»
Plomb..........	»	0,34	»	25,52
Argent..........	0,60	»	4,97	»
Sulfate de baryte.....	»	»	»	»
Quartz..........	0,41	»	»	»
	99,46	99,51	100,00	98,25

MATTES CUIVREUSES

Les mattes étaient et sont encore, dans beaucoup d'usines, des produits intermédiaires de la métallurgie du cuivre, qu'on purifie par des traitements appropriés, et qui s'enrichissent graduellement en cuivre. On comprend tout l'intérêt qui s'attache à leur analyse, car leur composition varie, non seulement avec leur rang dans la fabrication, mais aussi avec la nature des minerais traités. Les procédés d'analyse diffèrent eux aussi avec chaque cas. Nous supposerons qu'on a affaire à une matte provenant de cuivre pyriteux mélangé de

cuivre gris, et nous y rechercherons, outre le cuivre et le soufre, le fer, le zinc, le nickel, l'arsenic et l'antimoine.

Dosage du soufre. — On attaque par l'eau régale bouillante 2 grammes de matte porphyrisée. Tout le soufre se transforme en acide sulfurique que l'on dose à l'état de sulfate de baryte. Il arrive quelquefois qu'une petite partie de scorie reste inattaquée ; dans ce cas, on la sépare et on la pèse.

Dosage des métaux. — On dissout 4 grammes de matte dans une eau régale étendue et riche en acide chlorhydrique. Le cuivre est précipité par l'hydrogène sulfuré, et le sulfure redissous dans l'acide nitrique, ce qui donne une liqueur dans laquelle on dose le cuivre électrolytiquement ; cette opération faite, on neutralise la liqueur par de l'ammoniaque ; puis on précipite le fer et le zinc par le sulfhydrate d'ammoniaque, et dans le précipité on séparera les deux métaux par les méthodes connues. Le liquide filtré contient encore l'arsenic, l'antimoine et le nickel ; on le traite comme nous l'avons indiqué à l'analyse du cuivre gris (p. 162).

SULFURES DE MERCURE

CINABRE

Méthode de M. Gramp. — Le cinabre, réduit en poudre fine, est attaqué par de l'acide nitrique de densité 1,4 ; l'opération est longue, elle dure au moins 2 heures ; mais, au bout de ce temps, elle est complète, et ce qui reste est une gangue qui peut contenir de la silice, du sulfate de baryte et des matières bitumineuses ; on la lave et on la pèse. La liqueur est évaporée en présence d'acide chlorhydrique de manière à chasser l'acide nitrique, et dans la dissolution on précipite le soufre à l'état de sulfate de baryte, que l'on sépare et que l'on pèse. L'excès de chlorure de baryum est à son tour précipité par de l'acide sulfurique et le nouveau sulfate séparé de la liqueur.

On ajoute alors à celle-ci un excès d'acide phosphoreux et on l'abandonne à elle-même pendant 12 heures. Au bout de ce temps tout le mercure est précipité à l'état de calomel, qu'on lave à l'eau bouillante sur un filtre taré, puis on le maintient à 100 degrés jusqu'à ce que son poids demeure invariable.

ANALYSES DE CINABRE

	ALMADEN	IDRIA
	—	—
Mercure	85,00	51,80
Soufre	14,25	8,20
Gangue	»	36,80
Eau	»	3,20
	99,25	100,00

VERMILLON

Falsifications. — Le vermillon est un sulfure de mercure artificiel qui, en raison de sa valeur commerciale, est très fréquemment adultéré. Les principales matières qu'on y ajoute sont : du minium, du colcotar, de la brique pilée, du réalgar, du kaolin, du sulfate de baryte, etc.

Essai. — Pour faire l'essai de cette substance, on la traite par de l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, qui ne dissout que le minium et l'oxyde de fer, on étend d'eau et on filtre; puis on traite la liqueur par l'hydrogène sulfuré, qui précipite complètement le plomb. Le sulfure de plomb est séparé, lavé et transformé en sulfate, qu'on pèse, et dans la liqueur on précipite le fer par l'ammoniaque après l'avoir peroxydé en le faisant bouillir avec de l'acide nitrique.

La portion insoluble dans l'acide chlorhydrique est traitée par de la potasse caustique, qui dissout le sulfure d'arsenic; la liqueur alcaline, séparée du résidu, est neutralisée par de l'acide chlorhydrique et traitée par un courant d'hydrogène sulfuré, qui précipite l'arsenic à l'état de sulfure. Enfin la portion du résidu qui a résisté à l'action de la potasse est attaquée par l'eau régale, qui dissout le sulfure de mercure. L'opération se fait comme nous l'avons indiqué à propos du cinabre, et dans la liqueur on précipite le mercure à l'aide de l'acide phosphoreux.

Si l'eau régale laisse une partie insoluble, elle est constituée par de la brique pilée, du kaolin, du sulfate de baryte, substances dont la recherche n'a, en général, aucun intérêt. Si on veut faire l'analyse de ce mélange, on doit la conduire comme une analyse de silicate (p. 260).

CHAPITRE VII

CHLORURES — BROMURES — IODURES — FLUORURES

CHLORURES

On dose en général le chlore en le faisant passer à l'état de chlorure d'argent. Il faut prendre certaines précautions que nous allons indiquer, en examinant successivement les trois cas qui peuvent se présenter : chlorure soluble ; chlorure insoluble ; chlorure volatil.

1° Chlorures solubles. — On acidule la liqueur par l'acide azotique pris en dissolution étendue et ajouté par portions successives, surtout quand la liqueur renferme des carbonates ; on y verse ensuite une dissolution un peu étendue de nitrate d'argent, en agitant constamment : avec une baguette si on opère dans un vase ouvert, à l'aide de fortes secousses si l'on opère dans un flacon fermé à l'émeri. L'agitation a pour effet de rassembler le précipité en flocons caillebottés et d'éclaircir rapidement la liqueur, en sorte qu'il est facile de vérifier si une nouvelle addition de nitrate d'argent est nécessaire, et de n'introduire qu'une quantité de ce réactif très peu supérieure à celle qu'il faut pour précipiter tout le chlore qu'elle contient. Quand ce résultat est obtenu, on agite de nouveau, le précipité se rassemble et la liqueur est parfaitement claire.

On recommande quelquefois de chauffer la dissolution pour rassembler plus facilement le précipité, mais dans la majeure partie des cas l'agitation suffit à obtenir ce résultat. Le chlorure d'argent est soluble dans l'ammoniaque et un peu soluble, surtout à chaud, dans l'acide chlorhydrique, moins dans l'acide nitrique concentré, ce qui explique que l'on acidule la liqueur par l'acide nitrique en évitant d'ajouter une trop grande quantité de cet acide, et qu'il faille, avant de filtrer, laisser refroidir si on a chauffé.

On laisse déposer pendant douze heures le précipité de chlorure d'argent, puis on décante la liqueur, ou mieux on la siphonne pour ne pas entraîner les petites pellicules de chlorure qui nagent fréquemment à sa surface. On agite le chlorure avec de l'eau, et après dépôt on décante ; en répétant ces opérations plusieurs fois on arrive à débarrasser le précipité des sels qu'il condense avec une extrême facilité. Si l'on en a une quantité un peu considérable, le mieux est même d'effectuer complètement le lavage de cette manière, puis finalement de faire tomber le précipité dans un petit creuset de porcelaine préalablement

taré, en l'entraînant avec de l'eau lancée par une pissette, de décanter la majeure partie de l'eau, et d'évaporer doucement à sec; on ferme alors le creuset avec son couvercle, et on élève la température jusque vers 200 degrés, de manière à fondre partiellement la substance, qu'il n'y a plus qu'à laisser refroidir et à peser.

Si l'on n'a qu'une petite quantité de chlorure, on fait en général usage d'un filtre, sur lequel on termine le lavage en employant d'abord de l'eau légèrement nitrique; avec de l'eau pure il passerait au début des traces de chlorure qui rendraient le liquide légèrement opalin; mais ce phénomène ne se produit que dans les premiers moments du lavage, en sorte qu'on peut continuer celui-ci avec de l'eau. On rassemble bien le chlorure vers la pointe du filtre, on le sèche, et en général il se détache très bien en ne laissant que des traces sur le papier; néanmoins on incinère celui-ci à part dans un creuset taré, on traite la cendre par une goutte d'eau régale qui transforme en chlorure la petite quantité d'argent qui aurait pu être réduite lors de l'incinération, et on pèse le chlorure ainsi obtenu. Son poids doit être extrêmement faible, sinon le dosage n'est qu'approximatif, une quantité notable de chlorure ayant pu se volatiliser lors de l'incinération.

Un creuset à chlorure d'argent peut servir à effectuer un grand nombre de dosages successifs sans qu'il y ait lieu d'en détacher les chlorures précédemment pesés. Quand cette opération est devenue nécessaire on place dans le creuset un petit morceau de zinc avec de l'acide chlorhydrique étendu; l'hydrogène produit réduit le chlorure :

$$AgCl + H = HCl_{diss.} + Ag + [39{,}3 - 29{,}2], \qquad [+ 10{,}1]$$

et celui-ci se détache bientôt d'un seul bloc.

Remarque I. — Le chlorure d'argent étant altérable à la lumière, il faudra effectuer le dosage et les lavages à l'abri du soleil, mais on peut sans inconvénient opérer à la lumière diffuse. Si, à la suite de quelque retard dans le lavage, le chlorure d'argent était devenu noir grâce à une réduction particlle, on lui rendrait sa couleur et sa composition primitive en le traitant dans le creuset par un peu d'eau de chlore.

Remarque II. — Comme il est facile de rassembler le précipité de chlorure d'argent par l'agitation et par suite d'apprécier avec une grande exactitude l'instant précis où le nitrate d'argent cesse d'agir, on dose fréquemment les chlorures avec des liqueurs titrées de nitrate d'argent (Voir l'Analyse volumétrique, p. 461); l'emploi d'un indicateur coloré (chromate, phosphate), proposé par Mohr et Levol, permet de saisir plus facilement encore l'instant où le chlorure est entièrement précipité par le nitrate d'argent.

Remarque III. — On peut avoir à doser du chlore dans une liqueur contenant une quantité considérable de sels alcalins dont il est très difficile de débarrasser complètement le chlorure d'argent. Dans ce cas, après avoir précipité tout le chlore par un excès de nitrate d'argent et bien lavé le chlorure, on redis-

sout celui-ci dans l'ammoniaque, d'où on le reprécipite par l'acide nitrique étendu.

2° Chlorures insolubles. — Ceux-ci, en petit nombre, sont le chlorure d'argent et les chlorures mercureux et cuivreux; mais ils se combinent aux oxydes, sulfures, etc., pour donner de nombreux composés dont beaucoup sont insolubles, comme eux. Si l'on avait affaire à du chlorure d'argent pur, on en ferait facilement l'analyse en le réduisant par l'hydrogène qui laisserait l'argent métallique. La réaction est la suivante :

$$AgCl + H = HCl_{gaz} + Ag + [22,0 - 29,2]. \qquad [-7,2]$$

Elle se produit grâce à la dissociation qu'éprouve le chlorure d'argent à température élevée. Il faudra en conséquence, si l'on veut effectuer une réduction complète, opérer dans un courant continu d'hydrogène, de manière à éliminer l'acide chlorhydrique au fur et à mesure de sa formation et rendre la réaction inverse impossible. Il conviendra d'ailleurs, à cause de la volatilité du chlorure, d'effectuer la réduction à température aussi basse que possible. Ce procédé, qui suppose que le chlorure d'argent n'est pas associé à d'autres substances réductibles ou volatiles, est impraticable avec le calomel.

Un certain nombre de composés chlorés insolubles dans l'eau sont solubles dans les acides et en particulier dans l'acide nitrique. La dissolution devra être effectuée de préférence à froid et avec de l'acide étendu, l'oxydation à chaud pouvant déterminer le dégagement d'une certaine quantité de chlore.

Si cet accident était à craindre, il vaudrait mieux opérer par la méthode suivante, qui est d'un emploi plus général. Le chlorure insoluble est mis en digestion avec une dissolution concentrée de carbonate de soude pur, et l'on évapore lentement à sec avec précaution pour qu'aucune parcelle de matière ne soit projetée. Le résidu sec est alors introduit dans un creuset avec un mélange de carbonates de soude et de potasse et amené à fusion. Après refroidissement on reprend par l'eau, tout le chlore se dissout à l'état de chlorure alcalin, et on rentre ainsi dans le cas précédent.

3° Chlorures volatils. — L'analyse des chlorures volatils présente des difficultés, tant pour peser la quantité de matière sur laquelle on opère que pour l'amener sans perte à l'état de dissolution, et pour effectuer le dosage du chlore, certains des oxydes qui prennent naissance lors de la décomposition de ces chlorures par l'eau étant susceptibles de former des sels d'argent insolubles.

On peut dans bien des cas opérer avec une quantité indéterminée de chlorure, et doser successivement le chlore et l'autre élément, mais l'analyse manque ainsi de vérification, et il vaut mieux, toutes les fois que cela est possible, opérer sur un poids connu de chlorure. Le meilleur procédé consiste à étirer un tube de 5 à 6 millimètres de diamètre, de manière à constituer un certain nombre d'ampoules séparées par des parties étroites qu'il sera ultérieurement facile de fermer avec une petite flamme de gaz, et à se servir du tube ainsi préparé pour condenser le chlorure à analyser. A cet effet on relie ce tube à l'appareil (tube, cornue) dans lequel s'effectue la préparation. On refroidit les ampoules,

le chlorure s'y condense, et quand chacune d'elles en contient la quantité voulue, on dirige dans l'appareil un courant d'acide carbonique sec de façon à balayer le chlore, enfin on sépare une à une les petites ampoules en fondant les parties étranglées comprises entre elles.

Pour quelques chlorures, et en particulier pour ceux qui sont solides, il est quelquefois difficile d'opérer ainsi, on en introduit alors le plus rapidement possible une certaine quantité dans un petit flacon qu'on bouche aussitôt et dans lequel la pesée s'effectue.

Une fois que la substance a été pesée, il faut la mettre en contact avec l'eau, ce qui exige de grandes précautions; le mieux, quand l'action n'est pas trop vive, est de tracer un trait de lime à l'extrémité de l'ampoule et de briser sous l'eau cette extrémité; si l'ampoule est étroite, le liquide qu'elle renferme se tient tout entier dans la partie restée hors de l'eau, de telle sorte que la vapeur du chlorure se combine lentement à ce liquide, et qu'on n'éprouve aucune perte de vapeurs; peu à peu tout le chlorure se décompose et disparaît; on décante alors la liqueur dans un autre vase, on lave à plusieurs reprises l'ampoule et le vase dans lequel s'est fait la dissolution avec de l'eau distillée et on réunit les eaux de lavage au liquide principal. L'ampoule est séchée avec la partie qu'on en a détachée, puis pesée, et l'on a ainsi le poids de chlorure mis en expérience.

Si l'action de l'eau sur le chlorure, même pris en petite quantité, est très vive, on a quelquefois avantage à opérer dans un flacon que l'on ferme avec son bouchon à l'émeri aussitôt après y avoir introduit l'ampoule non brisée. On détermine la rupture de celle-ci en agitant le tout, et on maintient fortement le bouchon pour l'empêcher d'être projeté. De cette manière encore on ne fait aucune perte de chlore, mais l'ampoule peut se trouver brisée en une quantité de petits fragments plus difficiles à rassembler que dans le cas précédent.

La liqueur qui provient de la décomposition du chlorure par l'eau est divisée en plusieurs parties d'égal volume, dans chacune desquelles on dose successivement le chlore et les corps qui lui étaient combinés.

Quand l'oxygène fait partie constituante de la substance analysée, on le dose par différence, et c'est surtout à cause de sa présence possible, qu'il est indispensable d'avoir avec exactitude le poids de matière sur lequel on opère.

Remarque. — Le dosage du chlore peut très souvent s'effectuer comme nous l'avons indiqué plus haut, c'est-à-dire qu'après avoir acidulé par l'acide nitrique, on précipite le chlore par le nitrate d'argent. Il est quelquefois indispensable d'opérer en vase clos, dans lequel on introduit simultanément l'ampoule, de l'acide nitrique et du nitrate d'argent, en sorte que quand ensuite celle-ci sera brisée, on est certain que la totalité du chlore sera transformée en chlorure sans qu'il en reste trace dans l'atmosphère du flacon où se fait la réaction. La difficulté consistera à séparer les débris de l'ampoule, ce qui exigera la redissolution du chlorure convenablement lavé, par l'ammoniaque, et une nouvelle précipitation par l'acide chlorhydrique.

Dans l'action de l'eau sur le chlorure il a pu se produire des oxydes solides mélangés ou non de l'élément qui les forme, et qu'il faut séparer préalablement;

l'action de l'acide nitrique peut à son tour donner un précipité comme cela se produit, par exemple, avec les chlorures de soufre.

Enfin, quand tous ces solides ont été successivement séparés, il peut se faire encore que l'action de l'eau ait donné naissance à un acide, comme l'acide sélénieux, par exemple, susceptible de fournir avec le nitrate d'argent un précipité; dans ce cas il faut encore précipiter cet acide préalablement dans la liqueur avant d'effectuer le dosage du chlore.

Ces quelques indications suffisent à faire saisir la nature des difficultés qu'on peut rencontrer dans l'analyse des chlorures volatils. Pour les citer toutes, il faudrait examiner de nombreux exemples; nous n'en citerons qu'un parmi les plus faciles : celui où l'on a affaire à un chlorure de soufre.

CHLORURES DE SOUFRE

On les obtient en faisant passer un courant de chlore sur du soufre, et la composition des produits obtenus peut varier suivant les conditions dans lesquelles on opère, et en particulier suivant qu'on a mis fin à l'expérience avant ou après que tout le soufre a disparu. Si l'on veut analyser le produit qui a pris naissance avant, on devra aller le puiser à l'aide d'ampoules fermées seulement à une extrémité, et plongeant par l'autre dans le liquide. L'ampoule ayant été préalablement chauffée, le liquide y monte; quand elle est pleine on la renverse, la pointe ouverte en l'air, et on la place dans un mélange réfrigérant, puis on chauffe légèrement la partie effilée avec une très petite flamme de gaz; on chasse ainsi le liquide qui s'y trouve, puis en fondant la pointe on ferme l'ampoule.

On l'introduit alors dans un flacon renfermant une quantité assez considérable d'une solution étendue de potasse ou de soude ; on ferme le flacon avec son bouchon, puis on le secoue pour briser l'ampoule contre ses parois.

La décomposition est violente; elle donne naissance à un chlorure alcalin, à du sulfate, du sulfite, de l'hyposulfite du même alcali, enfin à du soufre, qui se dissout lentement en engendrant un sulfure et un hyposulfite. La dissolution étant complète, on divise la liqueur en deux parties égales pour y doser séparément le soufre et le chlore.

Chlore. — Pour le chlore, on acidule la liqueur par l'acide nitrique, et quand le soufre qui se forme dans la réaction est rassemblé, que l'acide sulfureux a cessé de se dégager, on filtre et on ajoute du nitrate d'argent. Il se forme un dépôt de chlorure que l'on traite comme à l'ordinaire, en ayant soin toutefois de prolonger les lavages pour enlever la petite quantité de sulfate d'argent qui pourrait être mélangée au chlorure.

Soufre. — Pour le soufre, on chauffe la liqueur vers 50 ou 60 degrés, et on oxyde les composés sulfurés inférieurs par un courant de chlore. Quand la transformation est complète, on dose l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte avec les précautions habituelles.

CHLORURE DE SODIUM

Impuretés. — Le chlorure naturel renferme des impuretés qui varient suivant qu'on a affaire à du sel gemme de telle ou telle provenance, ou à du sel marin. On y rencontre fréquemment des substances terreuses, des sulfates de chaux et de magnésie, des chlorures de potassium et de magnésium, des bromures, des iodures, et souvent des traces de rubidium; enfin, dans certains échantillons de sels gemmes, des matières organiques et des gaz (1).

Les matières terreuses insolubles sont d'abord séparées, ce qui ne laisse pas de présenter parfois des difficultés; il arrive en effet que les substances argileuses se délaient et qu'on obtient une dissolution trouble qui ne s'éclaircit pas, même au bout de plusieurs jours, et qui passe trouble quand on essaie de la filtrer. On réussit souvent à avoir une liqueur claire en desséchant fortement le sel avant de le dissoudre; l'argile est partiellement déshydratée et ne passe plus à travers les pores du papier.

Acide sulfurique. — On dose l'acide sulfurique dans la liqueur filtrée, et comme en général elle en contient très peu, il faut opérer sur 8 ou 10 grammes au moins de matière. La dissolution est acidulée par de l'acide chlorhydrique, puis précipitée par du chlorure de baryum.

Chlore. — Pour doser le chlore, il suffit d'opérer sur 1 gramme de sel, on ajoute à la liqueur un peu d'acide nitrique, puis un excès de nitrate d'argent. On a de cette manière un mélange de chlorure et d'iodure, ce qui n'a en général pas d'inconvénient à cause de la très faible quantité de ce dernier.

Iode. — Pour constater la présence de l'iode, il faut dissoudre 15 à 20 grammes de sel, puis ajouter de l'acide nitrique et de l'amidon. L'intensité de la coloration bleue permet de reconnaître si on a seulement des traces d'iodures ou bien si la quantité de ces derniers est suffisante pour nécessiter un dosage. Dans ce cas on dissout une quantité considérable de sel, on évapore la dissolution, qui dépose la majeure partie de son chlorure, on laisse refroidir, puis on décante l'eau mère dans laquelle on dose l'iode à l'état d'iodure de palladium. A cet effet on ajoute un excès de nitrate de palladium qui ne précipite que l'iode, le bromure de palladium étant soluble dans le sel marin.

Quand l'iodure est déposé, ce qui est assez long et demande de 24 à 48 heures, on le lave par décantation avec de l'eau tiède, on le fait tomber sur un filtre taré, on le sèche à 50 ou 60 degrés et on le pèse. On n'a ainsi qu'*approximativement* la quantité d'iode, car les conditions dans lesquelles la pesée s'effectue sont défectueuses, et de plus l'iodure de palladium n'est pas rigoureusement insoluble; or il est précisément indispensable de prolonger les lavages à cause de la présence d'une quantité considérable de sel marin.

On peut encore doser l'iode dans la liqueur primitive rendue ammoniacale,

(1) Le sel de la mine de Wilieczka, en Pologne, renferme une certaine quantité d'hydrogène.

en ajoutant du nitrate d'argent qui ne précipite que l'iodure, le chlorure et le bromure restant dissous dans l'ammoniaque. Cet iodure d'argent peut être séparé, lavé, pesé, et de son poids on déduit de nouveau celui de l'iode qui doit concorder avec le résultat trouvé au moyen du sel de palladium.

Dans la liqueur débarrassée d'iode on précipite le chlorure et le bromure d'argent en neutralisant l'ammoniaque par l'acide nitrique. Le mélange est filtré, lavé, séché, pesé, puis traité par le chlore sec dans un tube chauffé, le brome est déplacé; en pesant de nouveau on a tous les éléments nécessaires pour calculer le brome.

Toutefois, il faut noter que l'iodure d'argent n'étant pas absolument insoluble dans l'ammoniaque, un peu d'iodure peut se trouver mélangé au bromure et au chlorure et conduire à une évaluation un peu trop forte du brome.

Chaux. — Magnésie. — Quant à la recherche des bases, chaux, magnésie, elle ne présente aucune difficulté. Pour doser la chaux, on prépare une dissolution limpide de sel en contenant un poids connu (10 grammes) et on précipite la chaux à l'état l'oxalate qu'on traite comme nous l'avons indiqué (p. 122).

Dans la liqueur claire on peut ensuite doser la magnésie au moyen d'ammoniaque et de phosphate de soude; le phosphate ammoniaco-magnésien, convenablement rassemblé, est lavé, séché et calciné, puis on pèse le pyrophosphate de magnésie.

Potasse. — La recherche de la potasse est plus délicate. On opère sur 10 grammes de sel dissous, et l'on traite successivement la liqueur par l'acide nitrique, et les nitrates de baryte et d'argent; de cette manière on élimine l'acide sulfurique et les chlorures, et si l'on opère avec précaution, en n'ajoutant qu'un très léger excès des deux nitrates, la liqueur contient la chaux, la magnésie, la potasse, la soude, un petit excès de baryte et d'oxyde d'argent, enfin de l'acide nitrique libre. On élimine ce dernier en évaporant à sec; on reprend par l'eau; on ajoute de l'acide oxalique pur, on évapore de nouveau à sec, et l'on reprend encore par l'eau et l'acide oxalique. En répétant ces opérations un certain nombre de fois, tous les azotates sont transformés en oxalates que l'on porte au rouge sombre, puis on reprend par l'eau, qui ne dissout que les carbonates de potasse et de soude. Dans la liqueur concentrée par évaporation, on précipite la potasse à l'état de chloroplatinate qu'on calcine pour peser le platine qui en provient. Si le sel contenait une trace de rubidium, il serait précipité en même temps que le potassium et c'est dans le précipité de chloroplatinate qu'il conviendrait de le rechercher avec le spectroscope.

Dosage de l'acide nitrique. — *Méthode de M. Schlœsing.* — L'acide nitrique qui se trouve en très petite quantité dans les sels naturels se dose par la méthode de M. Schlœsing. Elle repose sur ce fait que l'acide nitrique mélangé d'acide chlorhydrique est décomposé à l'ébullition par les sels de protoxyde de fer, en donnant du bioxyde d'azote qui se dégage et qu'on peut

mesurer ou transformer de nouveau en acide nitrique libre. Le sel de fer employé est le protochlorure et la réaction qui se produit est la suivante :

$$AzO^5_{diss.} + 3HCl + 6FeCl = AzO^2 + 3HO + 3Fe^2Cl + [-21,6 + 3.34,5 + 3.127,7 - 14,3 - 3.39,3 + 6.50,0.], \quad [+32,8]$$

on peut aussi doser l'acide nitrique à l'aide d'un autre procédé dû à Pelouze et que nous décrirons plus loin (p. 464). Mais la méthode de M. Schlœsing a l'avantage d'être applicable en présence des matières organiques, et certains échantillons de sel gemme contiennent de ces matières.

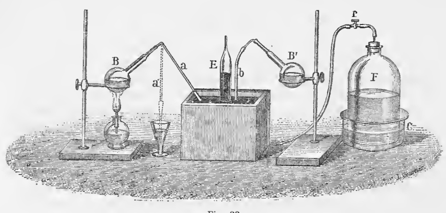


Fig. 33.

La figure 33 représente l'appareil de M. Schlœsing. Cependant ce savant emploie maintenant de préférence au ballon B une petite cornue qui, à l'endroit où se place d'ordinaire la tubulure, porte un tube à l'intérieur duquel on peut, au début de l'expérience, introduire la douille effilée d'un entonnoir qui sert à verser dans la cornue les substances réagissantes, c'est-à-dire le chlorure de fer, l'acide chlorhydrique et enfin la dissolution à doser. Cela fait, on plonge dans un verre plein d'eau l'extrémité du tube de dégagement a', fixé sur la cornue, comme il l'est dans la figure sur le ballon, et l'on met la cornue en communication avec un appareil à acide carbonique, de manière à chasser complètement l'air de l'appareil, précaution indispensable pour recueillir du bioxyde d'azote. Une fois l'air expulsé, on bouche avec le doigt l'extrémité du tube a', on le transporte sous une cloche E remplie de mercure et d'un lait de chaux épais bien privé d'air par l'ébullition : l'appareil est alors prêt à entrer en expérience.

On chauffe lentement la cornue, la réaction s'accomplit et au bout de 7 à 8 minutes d'ébullition elle est complète ; enfin on lance à deux ou trois reprises un peu d'acide carbonique dans l'appareil de manière à entraîner tout le bioxyde d'azote dans la cloche. L'acide carbonique sera absorbé par la chaux en même temps qu'une quantité notable d'acide chlorhydrique qui est entraînée ; l'opéra-

tion terminée, on retire le tube de dégagement de dessous la cloche et on laisse refroidir l'appareil.

Il s'agit maintenant de transformer le bioxyde d'azote recueilli en acide nitrique, et c'est ce à quoi vont servir le ballon B' situé à droite de la figure et la pointe qui termine la cloche, pointe faite de telle sorte qu'on puisse l'introduire dans un tube de caoutchouc, et dont l'extrémité est assez fine pour qu'on puisse la briser facilement. Le ballon B' contient une certaine quantité d'eau, son col étiré est relié par un caoutchouc à un tube de verre courbé à angle droit, et terminé lui-même par un caoutchouc b, de 10 centimètres de long environ. On commence par faire bouillir l'eau du ballon, de manière à chasser complètement l'air de l'appareil; puis on adapte le tube b sur la pointe de la cloche dont on brise rapidement l'extrémité, en tordant un peu le caoutchouc; l'ébullition continuant, le niveau du liquide baisse dans la cloche, mais si l'on vient à diminuer la température et même à retirer complètement le feu de dessous le ballon, c'est alors le bioxyde d'azote qui passe dans celui-ci, et il convient de modérer la rapidité de son passage, en appuyant avec les doigts sur le tube b. Enfin quand la liqueur de chaux arrive au niveau du tube de caoutchouc, on ferme complètement celui-ci avec une pince de Mohr. Mais il reste encore du gaz dans la portion du caoutchouc située entre la cloche et la pince; pour le balayer on introduit dans la cloche, par la partie inférieure, 20 à 30 centimètres cubes d'hydrogène pur, bien exempt d'oxygène, et on recommence l'opération précédente, c'est-à-dire qu'on fait de nouveau bouillir le liquide du ballon et qu'on enlève la pince, puis qu'on laisse refroidir et qu'on replace celle-ci.

Enfin pour assurer la transformation complète du gaz en acide nitrique, on met le caoutchouc b en relation avec un réservoir d'oxygène E, muni d'un robinet r, on enlève la pince et, ouvrant lentement le robinet de F, on remplit le ballon d'oxygène. Au bout d'un quart d'heure la condensation de l'acide nitrique est complète; il ne reste qu'à le doser dans la liqueur, ce qui se fait par la méthode des volumes (p. 430), au moyen d'une liqueur titrée de chaux.

Cette méthode est parfaitement rigoureuse si on se débarrasse d'une manière absolue de toute trace d'air, ce qui est facile avec les appareils à acide carbonique de Deville. Comme lorsqu'on remplit une éprouvette de mercure, il reste fréquemment un peu d'air adhérent aux parois, on évite cet inconvénient, en remplissant d'abord la cloche d'eau et n'y faisant pénétrer qu'ensuite le mercure.

On doit renouveler fréquemment les tubes de caoutchouc traversés par les vapeurs chlorhydriques, car ils sont rapidement mis hors d'usage.

Préparation de la solution de protochlorure de fer. — Elle s'obtient en attaquant des clous par de l'acide chlorhydrique: dans un ballon de 2 litres on place 200 grammes de clous, puis on y verse de l'acide chlorhydrique par portions successives en chauffant doucement; une fois la dissolution complètement effectuée, on filtre de manière à se débarrasser du charbon; la liqueur étendue à 1 litre est conservée dans un flacon bouché.

ANALYSE DE QUELQUES SELS

	WARANGEVILLE	WILICZKA	BOUC (sel marin)		
			1re qualité.	2e qualité.	3e qualité.
	—	—	—	—	—
Chlorure de sodium	93,836	100,00	95 à 93	93 à 96	90 à 94
— de magnésium . .	0,075	traces	0,1 à 0,4	0,4 à 0,5	0,7 à 1,5
— de calcium	0,048	»	»	»	»
Sulfate de magnésie	»	»	0,2 à 0,3	0,5 à 0,6	0,8 à 1,2
— de chaux.	3,070	»	1 à 1,20	0,8 à 0,9	0,3 à 0,4
Matières insolubles.	2,740	»	traces	0 à 0,2	0 à 0,2
Eau.	0,200	»	2 à 4	4 à 6	6 à 8
	100,00	100,00			

BROMURES

Le brome se dose comme le chlore, au moyen du nitrate d'argent, avec cette différence que pour précipiter un chlorure il convient d'aciduler préalablement la liqueur par l'acide nitrique, qui n'agit pas sur les solutions même concentrées de chlorures, tandis qu'il colore en jaune les solutions de bromures, par suite de la mise en liberté d'une certaine quantité de brome; on devra éviter autant que possible cet accident, et l'on y parvient en versant d'abord le nitrate d'argent dans la liqueur et ensuite seulement l'acide nitrique. S'il était impossible d'opérer ainsi et que l'on soit obligé d'ajouter d'abord l'acide nitrique, il faudrait verser ensuite dans la liqueur une ou plusieurs gouttes d'une dissolution d'acide sulfureux, de manière à la décolorer complètement.

IODURES

On dose l'iode à l'état d'iodure d'argent, et avec les iodures plus encore qu'avec les bromures l'acide nitrique doit être ajouté après et non avant le nitrate d'argent. L'iodure d'argent se lave et se pèse comme le chlorure et le bromure.

FLUORURES

1° Fluorures solubles. — On peut dans un fluorure dissous doser le fluor à l'état de fluorure de plomb. L'opération s'effectue en ajoutant à une quantité connue de la liqueur un excès pesé d'oxyde de plomb pur récemment calciné.

Le mélange d'oxyde de plomb et de fluorure est ensuite calciné dans un petit creuset de platine fermé, et de son augmentation de poids on déduit par un calcul simple la quantité de fluor qui a été fixée. Il est clair que la méthode ne s'applique plus si la liqueur primitive contenait d'autres acides que l'acide nitrique, ou de l'ammoniaque et des sels ammoniacaux. Si l'on se trouvait en présence d'acide nitrique, on ne devrait calciner le résidu qu'avec précaution,

de manière à ne pas décomposer le nitrate de plomb, ce qui entraînerait du fluorure.

Un second procédé consiste à précipiter le fluor à l'état de fluorure calcaire, en introduisant dans la dissolution du chlorure de calcium. On commence par sursaturer la liqueur avec du carbonate de soude, puis on ajoute le chlorure de calcium; le précipité obtenu se rassemble assez facilement, bien mieux que s'il était formé de fluorure pur, et l'on peut en accélérer le dépôt en chauffant aux environs de 100 degrés; on le lave d'abord par décantation, puis sur un filtre.

Après l'avoir séché on le détache aussi bien que possible du filtre qu'on incinère à part pour réunir les cendres à la masse principale, et on calcine le tout; puis on traite la matière dans une capsule de platine par de l'acide acétique qui décompose le carbonate de chaux sans agir sur le fluorure. On évapore à sec au bain-marie pour éliminer totalement l'excès d'acide acétique; on reprend par l'eau qui ne dissout que l'acétate et laisse le fluorure, et celui-ci recueilli sur un filtre peut être lavé sans difficulté si l'on n'a pas négligé la calcination du mélange de carbonate et de fluorure.

Cette méthode n'est pas rigoureuse; on perd toujours un peu de fluor, et on doit lui préférer l'attaque par l'acide sulfurique que nous allons indiquer.

2° Fluorures insolubles. — Méthode générale de M. A. Carnot. — Elle consiste à dégager le fluor du fluorure à l'état de fluorure de silicium en employant pour produire la réaction de l'acide sulfurique, mais au lieu de perdre ce composé, pour opérer par différence, on le fait arriver dans une solution de fluorure de potassium avec lequel il contracte combinaison pour donner du fluosilicate de potassium insoluble qu'on sépare et qu'on pèse.

L'appareil dans lequel se fait l'attaque est une petite fiole de 150 centimètres cubes de capacité; elle est mise en relation, d'un côté, par un tube qui y pénètre profondément, avec un appareil producteur d'air ou d'acide carbonique parfaitement desséché, de l'autre au moyen d'un tube coudé, avec un flacon renfermant une solution au dixième de fluorure de potassium pur. Il va sans dire que ce tube coudé doit être parfaitement sec, et d'autre part on voit immédiatement l'inconvénient qui se produirait s'il s'ouvrait librement dans la solution de fluorure. Il convient donc, après avoir effilé son extrémité de manière à diminuer la grosseur des bulles gazeuses et à faciliter leur absorption, de faire plonger cette extrémité de 2 à 3 millimètres dans du mercure versé dans le flacon; il est alors facile, au moyen du courant de gaz sec et au besoin en chauffant, d'obtenir une dessiccation convenable. Ce n'est que quand ce résultat est obtenu, qu'on verse à la surface du mercure la solution de fluorure de potassium. Nous aurons complètement décrit l'appareil si nous ajoutons que le tube coudé porte une ampoule vide, destinée à arrêter les traces d'acide sulfurique qui pourraient être entraînées par le courant de gaz, et si la matière fluorée contient aussi des chlorures (apatite, etc.), un tube à ponce imprégnée de sulfate de cuivre déshydraté, pour arrêter les vapeurs d'acide chlorhydrique, enfin que le flacon à fluorure de potassium est mis en relation avec un aspirateur destiné à régler la vitesse du courant gazeux.

La méthode suppose qu'on opère sur une matière silicatée, et on conçoit que la quantité de silicium à ajouter dépend de celle qui préexiste dans la substance et de la quantité de fluor à dégager; il faut qu'il y ait au moins 10 parties de silice pour 1 partie de fluor. La quantité de silice doit être encore plus grande si la matière est pauvre (5 à 6 p. 100) en fluor.

Pour faire une détermination, on mélange intimement la substance au mortier d'agate avec la quantité convenable de quartz calciné réduit en poudre fine, et on l'introduit dans la fiole, dans laquelle on ajoute rapidement 40 centimètres cubes d'acide sulfurique pur et concentré; on rétablit le courant gazeux et on chauffe la fiole en la plaçant sur une plaque de fer chauffée par un brûleur; on conçoit qu'en plaçant symétriquement sur la plaque une autre fiole contenant aussi 40 centimètres cubes d'acide et y plongeant un thermomètre, il soit possible d'en déduire d'une manière assez approchée la température à laquelle se fait l'attaque. On doit opérer au voisinage de 160 degrés sans jamais dépasser cette température.

L'opération dure deux heures, pendant lesquelles on agite de temps à autre pour faire dégager les bulles gazeuses restées adhérentes à la matière solide. Au bout de ce temps, tout le fluor a passé dans le flacon dans lequel on trouve un précipité gélatineux et peu visible de fluosilicate, on décante la liqueur qui le tient en suspension, on lave à plusieurs reprises et on réunit les eaux de lavage au liquide principal dont le volume final ne doit pas excéder 100 centimètres cubes, on y verse un égal volume d'alcool à 90°, dans lequel le fluosilicate est insoluble, et on laisse reposer.

Quand le précipité est bien rassemblé, on décante la liqueur qui le surnage pour la remplacer par de l'alcool étendu, on reçoit le dépôt sur un filtre taré, et on termine le lavage avec de l'alcool à 50° en s'aidant de la trompe, jusqu'à ce que le liquide ne donne plus de trouble avec le chlorure de baryum.

On sèche à 100° jusqu'à poids constant et on pèse.

100 parties de fluosilicate en contiennent 34,511 de fluor.

SPATH FLUOR

La fluorine renferme fréquemment un peu de quartz, de sulfate et de carbo tnae de chaux, du sulfate de baryte et de l'eau.

Dosage de l'eau. — Il s'effectue à l'aide d'une méthode générale indiquée par Berzélius; on détermine la perte de poids que subit la substance par une calcination effectuée dans des conditions telles que l'action de l'eau sur le fluorure ne fasse pas disparaître une partie du fluor à l'état d'acide fluorhydrique. Pour empêcher cette perte, on mélange la fluorine porphyrisée avec de l'oxyde de plomb pur également en poudre fine et récemment calciné, dans la proportion de 1 partie de matière pour 6 d'oxyde.

Le mélange est introduit dans un creuset de porcelaine, puis recouvert d'oxyde de plomb. Le creuset muni de son couvercle est pesé avant, puis après

calcination, et la différence donne l'eau à condition que la substance ne renferme pas d'autres éléments volatils et en particulier qu'elle ne contienne pas de carbonates.

Sulfate de chaux. — On traite 10 grammes de spath porphyrisé par 3 litres d'eau et on maintient en digestion pendant plusieurs jours en agitant fréquemment. On sépare alors le liquide, on verse de nouveau de l'eau sur la substance, et après nouvelle digestion on évapore à sec une partie de la nouvelle liqueur pour savoir si elle contient encore du sulfate. Dans ce cas, on ajoute les nouvelles eaux de lavage aux premières et on continue l'opération.

Quand tout le sulfate de chaux a été dissous, on concentre les liqueurs et on précipite la chaux à l'état d'oxalate.

Carbonate de chaux. — On traite 2 grammes de fluorure de calcium par de l'acide azotique étendu et tiède, on filtre et on lave la matière insoluble; le carbonate de chaux et les traces d'oxydes qui parfois colorent la fluorine sont ainsi dissous. On évapore la liqueur nitrique à sec dans une capsule de platine et on calcine au rouge sombre, de manière à détruire les nitrates, puis le résidu est repris par une dissolution concentrée de nitrate d'ammoniaque qui ne dissout que la chaux. On filtre, et dans la liqueur on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque; on calcule ensuite la quantité d'acide carbonique qui lui est uni et on le retranche de la perte constatée par calcination et qui représente la somme des poids de l'eau et des matières volatiles contenues dans la substance

Fluor. — Le résidu insoluble dans l'acide nitrique est placé dans un creuset de platine avec de l'acide sulfurique concentré et chauffé doucement, d'abord jusqu'à ce que tout le fluor ait disparu à l'état d'acide fluorhydrique, puis plus fort de manière à volatiliser tout l'acide sulfurique en excès. Le nouveau résidu, calciné et pesé, est constitué par un mélange de sulfate de chaux, de sulfate de baryte et d'un peu de quartz qui a résisté à l'action de l'acide fluorhydrique formé. Après l'avoir pesé, on le met en digestion avec de l'eau, de manière à se débarrasser du sulfate de chaux, comme nous l'avons indiqué plus haut; le résidu séché et pesé ne contient plus que du quartz et du sulfate de baryte. On a de cette façon la quantité de sulfate de chaux que contenait le mélange; en en retranchant celle qui préexistait dans le minéral, on aura le poids de la chaux qui était à l'état de fluorure.

Sulfate de baryte et quartz. — Le mélange de ces deux matières est ensuite attaqué par un excès d'acide fluorhydrique qui transforme le quartz en fluorure de silicium, tandis que le sulfate de baryte reste inaltéré, en sorte qu'il suffit de le peser après lavage.

Quant au quartz, il s'obtient en ajoutant tous les autres éléments dosés, et par différence avec le poids de substance sur lequel porte l'analyse.

CRYOLITHE

La cryolithe est un fluorure double d'aluminium et de sodium qui contient de petites quantités de manganèse et de vanadium.

ANALYSE PAR LA CHAUX. — **Méthode de Deville.** — La cryolithe mélangée avec de la chaux pure et une assez grande quantité d'eau est portée à l'ébullition, qu'on maintient longtemps en remplaçant l'eau au fur et à mesure qu'elle s'évapore. Toute l'alumine passe à l'état d'aluminate de soude; on filtre pour se débarrasser de la chaux en excès et du fluorure de calcium, et l'on obtient une liqueur qui contient de l'aluminate de soude et de la chaux; on l'évapore à sec en présence d'un excès d'acide nitrique, puis le résidu, chauffé vers 200 à 300 degrés, est repris par une dissolution de nitrate d'ammoniaque additionnée d'un peu d'ammoniaque; l'alumine reste seule et complètement insoluble, on la calcine et on la pèse.

La dissolution de nitrate d'ammoniaque contient la soude et des traces de chaux; on l'extrait par de l'oxalate d'ammoniaque, on filtre et on évapore la liqueur filtrée jusqu'à sec en présence d'acide oxalique; le résidu calciné donne du carbonate de soude, on dissout celui-ci dans l'eau, on évapore la liqueur à sec dans une capsule tarée en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, le résidu est du chlorure de sodium que l'on pèse après l'avoir porté avec précaution au rouge sombre; on dose ainsi directement la soude et le fluor se déduit par différence.

Recherche du manganèse et du vanadium. — Deville a constaté leur présence en opérant sur 50 grammes de cryolithe pulvérisée, qu'il fond au rouge avec trois fois leur poids de potasse caustique et quelques grammes de salpêtre dans un creuset d'argent. La masse fluide obtenue est alors coulée dans une capsule d'argent refroidie, puis dissoute dans l'eau à laquelle elle communique une teinte vert intense; la liqueur filtrée est réduite par quelques gouttes d'alcool qui précipitent tout le manganèse et rendent le liquide incolore. L'oxyde de manganèse est séparé, puis pesé.

On traite alors la liqueur par un courant d'hydrogène sulfuré; elle se colore d'abord en brun par des traces de sulfures d'argent ou de plomb, puis elle devient rouge à cause de la formation de sulfovanadate de potasse; après l'avoir filtrée, on la sature *presque* complètement par de l'acide chlorhydrique, qui précipite le vanadium à l'état de sulfure; on sépare et on grille celui-ci pour le transformer en acide vanadique, qu'il n'y a plus qu'à peser. 50 grammes de cryolithe ainsi traités ont donné 55^{mg},9 d'oxyde de manganèse et 9 milligrammes d'acide vanadique.

CHAPITRE VIII

ARSÉNIURES

Méthode générale. — Pour analyser un arséniure, on commence en général par amener son arsenic à l'état d'arséniate alcalin. Pour cela, après l'avoir réduit en poudre fine, on l'attaque par l'acide hypochloreux, et quand la réaction est complète on ajoute un peu d'acide chlorhydrique et on fait bouillir de manière à chasser l'acide hypochloreux en excès. La liqueur est alors étendue d'eau et introduite dans un flacon à petite ouverture portant un bouchon muni de deux trous ; l'un d'eux livre passage à un tube par lequel on pourra faire arriver un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'au fond du liquide; l'autre s'arrête dans l'intérieur au ras du bouchon et sert au dégagement de l'hydrogène sulfuré en excès. Il est quelquefois nécessaire de faire passer un courant lent de ce gaz pendant sept ou huit heures pour précipiter entièrement l'arsenic, et cette opération est surtout longue quand il est à l'état d'acide arsénique, ce qui est le cas actuel. On gagne alors beaucoup de temps en effectuant préalablement, comme l'a conseillé Wöhler, la transformation de l'acide arsénique en acide arsénieux au moyen d'une dissolution aqueuse d'acide sulfureux ajoutée peu à peu dans la liqueur arsenicale chaude et chauffant ensuite jusqu'à disparition complète de l'odeur d'acide sulfureux.

Ce résultat obtenu, on décante la liqueur claire et on lave par décantation le précipité de sulfures qui peut renfermer d'autres corps que l'arsenic, puis on le fait digérer avec du sulfhydrate d'ammoniaque : on sépare ainsi tous les sulfures insolubles dans ce réactif.

Nous supposerons ici que la matière soumise à l'analyse ne contient aucun métal dont le sulfure soit soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque, et en particulier qu'elle ne renferme pas d'antimoine ; dans ce cas il ne se dissout que du sulfure d'arsenic, qui se dépose plus ou moins mélangé de soufre quand on décompose le sulfhydrate par un acide étendu, et cette présence constante du soufre fait qu'il est impossible de déduire l'arsenic du poids de son sulfure et qu'il faut faire chaque fois l'analyse de ce produit. A cet effet on le dépose sur un filtre taré placé au milieu d'un filtre semblable ; on lave, puis le sulfure et son filtre sont séchés jusqu'à poids constant à 100 degrés et pesés. Le filtre enveloppe sert de témoin pour apprécier si les différentes manipulations ont

fait varier le poids du filtre et de quelle quantité. On a ainsi assez exactement le poids du sulfure d'arsenic.

Pour doser le soufre de celui-ci on dissout sulfure et filtre dans l'acide hypochloreux et l'on obtient ainsi un mélange d'acides arsénique et sulfurique; on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique et on fait bouillir pour se débarrasser de l'acide hypochloreux en excès, puis la liqueur étendue d'eau est traitée par du nitrate de baryte qui précipite l'acide sulfurique. On laisse digérer sur un bain de sable la liqueur étendue et fortement acide, car il est évidemment impossible de faire bouillir sans s'exposer à perdre de l'arsenic. Quand le sulfate de baryte est convenablement rassemblé on le sépare, on le lave et on le pèse. La liqueur filtrée est traitée par de l'acide sulfurique en léger excès et laissée en digestion avec le précipité au bain-marie ou sur un bain de sable, pendant sept à huit heures, de manière à permettre, comme la première fois, la séparation du sulfate de baryte sans élever la température.

La liqueur débarrassée du sulfate de baryte ne contient plus que des acides chlorhydrique, sulfurique et arsénique. On lui ajoute une certaine quantité de fil d'archal, puis quelques gouttes d'acide nitrique, en calculant la quantité de fer de manière telle qu'il y en ait au moins trois équivalents pour un d'arsenic. La liqueur est alors évaporée avec précaution pour que l'hydrogène qui se dégage n'en entraîne aucune trace, et quand son volume est très réduit on la transvase dans un petit creuset de platine où l'on continue l'évaporation jusqu'à sec. Il ne doit plus rester alors d'acide chlorhydrique; on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique pour être sûr que tout le fer est bien peroxydé et l'on a ainsi un mélange de sulfate et d'arséniate de sesquioxyde de fer que l'on calcine; sous l'action de la chaleur le sulfate seul se décompose, et comme on connaît le poids de sesquioxyde de fer que doit contenir la matière, on en déduit celui d'arsenic. La calcination doit être opérée dans une flamme oxydante pour éviter la formation d'arsenic, qui disparaîtrait en se volatilisant et pourrait en outre percer le creuset de platine dans lequel on opère.

Aussi préfère-t-on généralement doser l'arsenic à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien, mais il faut être alors en présence d'une liqueur qui ne renferme que de l'acide arsénique et point d'acide arsénieux; on la sursature par l'ammoniaque qui ne doit pas la troubler, et on y verse un excès de liqueur magnésienne (1) qui précipite l'arsenic à l'état d'arséniate double : $2MgO, AzH^4O, AsO^5, 12HO$. On laisse déposer pendant 12 heures au moins, et on recueille le précipité sur un filtre taré qu'on dessèche à 100 degrés; il perd de l'eau et correspond alors à la formule $2MgO, AzH^4O, AsO^5, HO$, de laquelle on déduit le poids de l'arsenic.

Les principaux arséniures qu'on rencontre dans la nature sont ceux de cobalt et de nickel, correspondant aux formules $CoAs$ et Ni^3As^2; mais à côté de ces minerais simples, on rencontre des arséniosulfures tels que la cobaltine $CoS^2, CoAs$, et aussi des antimoniosulfures. En dehors de ces espèces minéralo-

(1)
100	grammes	de chlorure de magnésium cristallisé,
140	—	de chlorhydrate d'ammoniaque,
700	—	d'ammoniaque pure,
1300	—	d'eau.

giques, on rencontre de nombreux minerais complexes, qui contiennent fréquemment du soufre, de l'arsenic et de l'antimoine associés à du nickel et à du cobalt, à du fer, du plomb, du bismuth, du cuivre, de l'argent, et mélangés avec une gangue de nature variable.

ANALYSE D'UN ARSÉNIURE COMPLEXE

Sans examiner toutes ces substances, nous indiquerons d'abord, comme exemple, l'analyse d'un minerai complexe renfermant à la fois soufre, arsenic et antimoine avec de petites quantités de plomb, de cuivre et de fer.

Dosage du soufre. — On attaque en général le minerai par de l'eau régale qui suffit à oxyder le soufre, et dans la liqueur obtenue on dose celui-ci à l'état de sulfate de baryte. Si l'eau régale bouillante ne détermine pas l'oxydation totale du soufre, il faut recourir alors soit à l'acide hypochloreux, soit à l'action du chlore en présence de la potasse. L'essai commencé avec l'eau régale et reconnu défectueux peut néanmoins être utilisé; il suffit en effet d'étendre d'eau, de neutraliser les acides par la potasse dont on ajoute ensuite un assez fort excès (dix fois environ le poids de la matière en expérience), et dans la liqueur bouillante on fait alors passer un courant de chlore qui oxyde totalement le soufre, de telle sorte qu'on pourra doser celui-ci dans la liqueur refroidie et sans partager son dosage en deux parties.

Dans tous les cas l'attaque par l'eau régale seule permet le dosage de la gangue quartzeuse; il suffit en effet de recueillir la portion inattaquée, de la griller au moufle pour éliminer le soufre, et de la peser.

Dosage de l'arsenic et des métaux. — On attaque la substance par le chlore en présence de la potasse, la majeure partie de l'arsenic et de l'antimoine se dissolvent à l'état d'arséniate et d'antimoniate, mais une petite quantité est retenue par les oxydes qui se déposent. Ceux de fer, de cobalt, de nickel, de cuivre, sont entièrement précipités, celui de plomb ne l'est totalement que si l'on a pris la précaution de saturer presque complètement l'alcali. On les lave par décantation en jetant les eaux de lavage sur un filtre, qu'on lave lui-même à la fin, à l'eau bouillante, puis qu'on sèche et qu'on incinère pour mélanger ses cendres avec les oxydes; mais il est très difficile de leur enlever totalement les sels alcalins et les acides arsénique et antimonique. On les redissout dans de l'acide chlorhydrique et on filtre pour séparer le quartz qui leur était mélangé et dont on détermine le poids.

On dissout alors 1 gramme de fer pur dans l'eau régale, on prend un volume de cette dissolution contenant exactement un poids connu de fer, et on l'ajoute dans la dissolution des oxydes. On verse en outre dans la liqueur bouillante un excès d'ammoniaque et on maintient l'ébullition pendant plusieurs heures en ajoutant de temps à autre un peu d'ammoniaque, pour remplacer celle qui a disparu; l'oxyde de fer se précipite totalement en entraînant la totalité du plomb, de l'arsenic et de l'antimoine, et, en même temps, un peu des oxydes solubles

dans l'ammoniaque que les lavages à l'eau ammoniacale sont impuissants à lui enlever; il faut donc, après avoir séparé le précipité, le redissoudre dans l'acide chlorhydrique, ce qui est toujours très difficile et demande plusieurs heures d'ébullition, puis enfin reprécipiter le fer, le plomb, l'arsenic et l'antimoine, une deuxième fois; de nouveaux lavages à l'eau ammoniacale débarrassent à peu près complètement le précipité de toute trace des oxydes solubles.

Le mélange insoluble est alors mis en digestion dans un vase fermé et pendant un jour, avec du sulfhydrate d'ammoniaque en excès; l'arsenic et l'antimoine se dissolvent, les oxydes de plomb et de fer sont transformés en sulfures, qu'on lave d'abord par décantation, puis sur un filtre avec de l'acide sulfhydrique. On a ainsi, d'une part, une liqueur qui contient l'arsenic et l'antimoine entraînés dans la précipitation, de l'autre la totalité du fer et du plomb. On séparera ces deux derniers en arrosant le filtre avec de l'eau contenant de l'acide sulfurique : le fer se dissout, le plomb reste à l'état de sulfate, peut-être avec un peu de soufre, ce qui est du reste sans inconvénient, puisqu'il faudra calciner le sulfate de plomb au rouge sombre pour peser.

Fer. — On fait bouillir la liqueur qui contient le fer, pour chasser l'hydrogène sulfuré, on sépare par filtration le soufre produit, on fait bouillir de nouveau avec quelques gouttes d'acide nitrique pour peroxyder le fer, qu'on précipite enfin par l'ammoniaque, et du poids duquel on devra retrancher le poids de celui qui a été introduit. On détermine ainsi, avec une approximation suffisante, le fer contenu dans le minerai qui nous occupe.

Cuivre. — Dans la liqueur qui contient nickel, cobalt et cuivre et qui, en raison de son volume, doit être évaporée, on précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré, puis le sulfure convenablement lavé est traité comme d'ordinaire (p. 55).

Cobalt. — La liqueur exempte de cuivre est portée à l'ébullition pour chasser l'hydrogène sulfuré, puis additionnée de potasse qui précipite des oxydes, qu'on lave bien et qu'on redissout dans l'acide nitrique, de manière à avoir une solution concentrée. On sépare alors le cobalt par la méthode de Fischer (emploi de l'azotite de potasse, p. 55). Au bout de 24 heures le précipité est complètement rassemblé, on le sépare sur un filtre et on le lave avec une dissolution de chlorure de potassium dans lequel il est insoluble, puis la liqueur filtrée est encore abandonnée à elle-même, en présence d'azotite de potasse, pendant un jour, de manière à s'assurer que l'azotite double s'est bien déposé tout entier. On redissout alors dans l'acide chlorhydrique, on évapore à sec, et le résidu est calciné dans un courant d'hydrogène pur, qui donne un mélange de cobalt et de chlorure de potassium. Ce mélange est traité par de l'eau qui dissout le chlorure, et le cobalt est de nouveau porté au rouge dans l'hydrogène avant d'être pesé.

Nickel. — Quant au nickel, resté dans la liqueur dont l'azotite de potasse a séparé le cobalt, on le précipite par la potasse, on redissout l'oxyde dans l'acide nitrique après l'avoir bien lavé, et on le précipite une seconde fois de la même

façon, puis on le lave, on le sèche et on le pèse après l'avoir chauffé au rouge sombre.

Arsenic et antimoine. — Enfin il reste à doser l'arsenic et l'antimoine : nous les avons déjà séparés en deux parties, dont la première, de beaucoup la plus importante, contient ces corps à l'état d'arséniate et d'antimoniate alcalins, tandis que dans la seconde ils sont à l'état de sulfosels. Si le dosage du soufre a été, comme nous l'avons supposé, effectué sur une prise d'échantillon spéciale, on peut réunir les deux liqueurs, ajouter de l'acide chlorhydrique, chauffer jusqu'à ce que tout le chlore soit expulsé, verser alors de l'ammoniaque et du sulfhydrate d'ammoniaque, de manière à dissoudre tout l'arsenic et l'antimoine; on laisse en digestion, pendant une heure ou deux, puis dans la solution on verse de l'acide chlorhydrique en quantité suffisante pour détruire tout le sulfure alcalin, ce qui produit beaucoup de soufre. Les deux sulfures ainsi précipités dans une liqueur riche en sels alcalins en entraînent une quantité considérable; aussi après les avoir lavés, on les redissout dans le sulfhydrate d'ammoniaque, et on les reprécipite de nouveau par l'acide chlorhydrique; on lave ces sulfures, par décantation d'abord, puis sur un filtre taré, enfin on les sèche et on les pèse; on a ainsi le poids d'un mélange de soufre et des sulfures d'arsenic et d'antimoine; sur une partie de ce mélange on peut doser le soufre et sur une autre l'antimoine pour conclure l'arsenic par différence. Mais il vaut mieux, ce qui évite d'ailleurs de tarer le filtre, étendre celui-ci, pendant qu'il est encore humide, sur le fond d'une capsule, y verser l'acide chlorhydrique et quelques cristaux de chlorate de potasse, dissoudre le tout en chauffant, puis ajouter de l'acide tartrique, étendre d'eau et faire bouillir. On filtre pour se débarrasser du soufre qui peut n'avoir pas été entièrement attaqué et de quelques débris du filtre, on lave tant que les eaux de lavage sont acides, et dans la liqueur filtrée on précipite l'arsenic à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien. Enfin après avoir séparé celui-ci, on acidifie la liqueur par l'acide chlorhydrique et tout le sulfure d'antimoine se précipite, on le recueille, on le lave, puis finalement, après dessiccation complète, on le réduit par l'hydrogène comme nous l'avons indiqué (p. 131).

ESSAI D'UN ARSÉNIO-SULFURE DE NICKEL

MÉTHODE DE PLATTNER. — Deux cas peuvent se présenter suivant que le minerai contient du cuivre ou n'en contient pas.

1° Minerai exempt de cuivre. — Le principe de la méthode consiste à ajouter une quantité suffisante d'arsenic pour convertir le nickel et le cobalt en arséniures, composés faciles à former et stables, et à se débarrasser par volatilisation ou scorification des autres substances.

Si, comme nous l'avons supposé, le minerai contient du soufre, on en pèse 2g,5 à 5 grammes qu'on grille complètement au moufle en le plaçant dans un têt à rôtir. Si le minerai contenait de grandes quantités de sulfates ou de matières terreuses, on serait obligé de préparer une matte en y ajoutant de l'arsenic,

et ce serait cette matte qu'il conviendrait de griller. On élimine ainsi le soufre à peu près complètement; pour en enlever les dernières traces, on chauffe de nouveau la matière dans le moufle après l'avoir mélangée avec son poids de carbonate d'ammoniaque, et l'on obtient finalement un mélange d'oxydes de fer, de zinc, d'antimoine, de nickel, de cobalt, avec un peu d'arséniate et de sulfate de potasse; on y ajoute 5 à 7g,5 d'arsenic et on chauffe le mélange au rouge pendant 10 minutes.

Pour cette opération, la substance est placée dans un creuset de terre et celui-ci dans un moufle dont l'ouverture est fermée avec des charbons ardents, de manière à empêcher l'oxydation de l'arsenic par l'oxygène de l'air. Le nickel et le cobalt, une partie du fer, du plomb et du bismuth passent à l'état d'arséniures, le reste du fer s'unit à l'acide arsénieux, le sulfate de plomb est réduit à l'état de sulfure; quant à l'oxyde de zinc, il reste en partie inaltéré. Si le minerai contient une quantité notable d'antimoine et de bismuth, on ajoute un peu de plomb; s'il renferme beaucoup de cobalt, on le mélange avec de la limaille de fer; celle-ci se transforme en arséniure qui dissout l'arséniure de cobalt, et permet de l'attaquer plus facilement ensuite.

Le traitement à l'arsenic effectué, la masse est recouverte d'un mélange d'amidon et de carbonate de potasse; si le minerai contient du plomb ou si on a été amené à en introduire, on ajoute un peu de fer pour réduire le sulfure de plomb, enfin le tout est recouvert de borax et de verre pulvérisé, puis d'une couche de sel marin sur laquelle on met un petit morceau de charbon de bois. Le mélange est alors chauffé à la température de fusion du cuivre pendant trois quarts d'heure. Après refroidissement on trouve une masse partagée en trois parties : l'inférieure est formée de plomb contenant le bismuth, l'antimoine et l'argent; au-dessus est un speiss renfermant le fer, le cobalt et le nickel à l'état d'arséniures; à la partie supérieure enfin une scorie qui contient le zinc et les autres métaux.

Le speiss s'isole facilement de la scorie et du culot fondu inférieur : c'est lui qu'on va maintenant traiter en se basant sur la résistance différente qu'offrent à l'action de la chaleur les trois arséniures, celui de fer étant le plus facile à décomposer et celui de nickel le plus résistant. On se débarrasse donc d'abord du fer.

Pour cela on chauffe au rouge vif un têt contenant 75 p. 100 de borax, et quand celui-ci est fondu on y introduit le speiss enveloppé de papier, mêlé avec un peu de colophane, puis on ferme la porte du moufle. Quand le speiss est fondu, on ouvre le moufle et on rapproche le têt de l'ouverture; l'arséniure de fer s'oxyde, l'arséniate produit se dissout dans le borax, et à un moment donné il ne se forme plus d'écailles d'arséniate de fer et le bouton métallique apparaît brillant sous le borax. Il faut alors arrêter l'opération, refroidir promptement le têt en le plongeant dans l'eau froide, et séparer le bouton métallique de la scorie ferrugineuse.

Cette partie de l'essai exige une grande habitude pour être convenablement menée, la transformation du fer en arséniate ne devant être ni trop rapide ni trop lente; enfin et surtout, il faut arrêter l'oxydation à temps, sans quoi du cobalt passerait dans la scorie. Si le speiss est très ferrugineux, celle-ci est

peu fusible, et dans l'impossibilité où l'on est d'élever davantage la température pour lui donner de la fluidité, il faut laisser refroidir l'essai et continuer l'opération dans un nouveau têt et avec du nouveau borax.

Si l'essai a été bien conduit, le bouton obtenu ne contient plus que des arséniures de nickel et de cobalt, avec un excès d'arsenic. Pour l'amener à avoir une composition déterminée, on le chauffe au rouge avec du borax entre deux couches de charbon de bois pulvérisé, et on le maintient à cette température pendant une demi-heure au moins et une heure au plus. Après refroidissement on pèse le bouton, on recommence le chauffage au rouge et on pèse de nouveau. On s'arrête quand le bouton ne change plus de poids. Il présente alors très sensiblement la composition $(Ni,Co)^2As$.

On élimine maintenant l'arséniure de cobalt en opérant comme on l'a fait pour celui de fer, mais, en raison de sa plus grande résistance, on opère à température plus haute. La transformation s'effectue de la même manière, avec cette différence que le bouton reste parfaitement brillant pendant toute la durée de l'opération. Ici encore il faut arrêter l'oxydation juste à temps, pour ne pas scorifier de nickel; on s'aperçoit d'ailleurs que le cobalt a disparu quand il se forme à la surface du bouton une pellicule verte d'arséniate de nickel. Le bouton d'arséniure est alors refroidi, puis pesé, et comme il répond à la formule Ni^2As, on en déduit la quantité de nickel. La perte de poids répond de la même manière à de l'arséniure de cobalt, dont la composition Co^2As permet de calculer le poids du cobalt.

2° Minerai contenant du cuivre. — La présence du cuivre rend les opérations précédentes plus difficiles; ce métal reste dans le bouton final sous forme d'arséniure Cu^3As, plus difficilement oxydable que les arséniures de nickel et de cobalt. On effectuera la scorification du cobalt comme plus haut; la perte de poids servira à calculer son poids. Pour séparer ensuite les arséniures de cuivre et de nickel, on élève la température et on scorifie tout le nickel, puis la matière est soumise à une fusion réductrice qui laisse un bouton de cuivre. La teneur en nickel s'obtient en retranchant le poids de l'arséniure correspondant (Cu^3As) du poids primitivement trouvé pour le mélange des arséniures de nickel et de cuivre. Le dosage du cuivre ainsi effectué exige une grande habileté et encore n'est-il jamais satisfaisant; aussi préfère-t-on ordinairement terminer l'analyse par voie humide.

Pour cela faire, on dissout le bouton qui renferme le nickel, le cobalt et le cuivre dans de l'acide nitrique d'une concentration convenable, et on dose le cuivre électrolytiquement, en arrêtant l'opération dès qu'on voit apparaître des taches noires d'arsenic. Si cet inconvénient se produisait, il faudrait opérer comme nous l'indiquerons au dosage du cuivre (p. 498). La liqueur exempte de cuivre est alors additionnée d'acide chlorhydrique ou sulfurique, évaporée presque à sec jusqu'à élimination complète de l'acide nitrique, reprise par l'eau et rendue ammoniacale; on dose alors le nickel et le cobalt réunis par électrolyse, et on redissout le dépôt dans l'acide nitrique pour séparer le nickel du cobalt par l'azotite de potasse. Dans la liqueur qui ne renferme plus que le nickel on dose celui-ci par voie électrolytique.

ANALYSES DE QUELQUES ARSÉNIURES DE NICKEL

	NICKEL ARSENICAL		ARSÉNIOSULFURE DE NICKEL
	Riechelsdorf.	Pyrénées.	Hartz.
Nickel	44,21	33,00	27,04
Cobalt	»	»	1,60
Fer	0,34	1,40	0,51
Plomb	0,32	»	5,13
Cuivre	»	»	1,33
Arsenic	54,73	53,00	28,00
Antimoine	»	27,80	19,53
Soufre	0,40	2,80	16,86
Gangue	»	2,00	»
	100,00	100,00	100,00

ANALYSES D'ARSÉNIURES ET ARSÉNIO-SULFURES DE COBALT

	COBALTINE PURE	ARSÉNIURES DE COBALT		COBALT GRIS	
		Richelsdorf.	Scheeberg.	Tunaberg.	Siegen.
Cobalt	28,17	20,31	13,95	39,00	27,50
Nickel	»	»	1,79	»	»
Fer	»	3,42	11,71	2,00	6,38
Cuivre	»	0,16	1,39	»	»
Arsenic	71,83	74,21	70,37	34,70	43,60
Soufre	»	0,88	0,66	21,70	19,00
Quartz	»	»	»	»	3,52
	100,00	98,98	98,87	97,40	100,00

ARGENT ROUGE

L'*argent rouge* ou *proustite* est un arsénio-sulfure d'argent qui, pur et cristallisé, correspond à la formule $3AgS + AsS^3$, mais qui est fréquemment mélangé à de l'*argyrythrose*, antimonio-sulfure d'argent $3AgS + SbS^3$. Nous allons indiquer l'analyse d'un minerai d'argent contenant à la fois du soufre, de l'arsenic, de l'antimoine, du plomb, du fer et du zinc. La méthode s'appliquera évidemment à la proustite et à l'argyrythrose.

Détermination du soufre. — Le minéral est attaqué par l'acide hypochloreux, puis la liqueur portée à l'ébullition pour se débarrasser du chlore en excès; on acidule par l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'acide tartrique et on étend d'eau, enfin on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

Dosage des métaux. — On attaque 1 gramme de minéral réduit en poudre fine par l'acide hypochloreux, on traite ensuite par un mélange d'acide chlorhydrique avec un peu d'acide nitrique, on chasse le chlore par ébullition, et on ajoute de l'acide tartrique de manière à pouvoir étendre la liqueur de beaucoup d'eau. Le chlorure d'argent est lavé par décantation avec de l'eau contenant à la fois de l'acide tartrique et de l'acide nitrique; on le redissout

dans l'ammoniaque, on filtre pour séparer une trace de soufre et de sulfure de plomb qui pourraient n'avoir pas été attaqués, on lave le filtre à l'eau ammoniacale, puis à l'eau pure, enfin le chlorure d'argent reprécipité par l'acide nitrique est lavé et traité comme on sait.

Dans la liqueur débarrassée d'argent on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré, on ajoute peu à peu de l'ammoniaque, et on laisse en digestion dans un vase fermé pour redissoudre l'antimoine et l'arsenic. Dans la dissolution séparée du précipité et additionnée des eaux de lavage de celui-ci on déterminera l'arsenic et l'antimoine comme nous l'avons indiqué (p. 185).

Les sulfures insolubles ne contiennent en général que peu de fer. On les traite sur le filtre même par de l'acide sulfurique étendu qui dissout le fer et le cuivre, et laisse le plomb sous la forme de sulfate qu'on sépare et qu'on pèse. La liqueur filtrée est bouillie avec un peu d'acide nitrique pour peroxyder le fer, puis on précipite de nouveau le cuivre par l'hydrogène sulfuré à l'état de sulfure qu'on traite par la méthode de Rivot. Quant au fer, il est dosé dans la liqueur finale à l'état de sesquioxyde.

On peut aussi redissoudre les trois sulfures dans l'acide azotique et précipiter le cuivre et le plomb par l'hydrogène sulfuré, laver les sulfures et les attaquer dans une capsule par de l'acide sulfurique étendu. La liqueur amenée à sec est reprise par de l'eau qui ne dissout que le sulfate de cuivre.

ANALYSE DE QUELQUES MINERAIS D'ARGENT

	PROUSTITE de Joachimsthal.	MINERAIS COMPLEXES	
		Mexique.	Freyberg.
	—	—	—
Argent	64,67	64,29	69,99
Cuivre	»	9,93	4,11
Fer	»	0,06	0,29
Antimoine	0,69	8,09	8,39
Arsenic	15,09	3,74	1,17
Soufre	19,51	17,04	16,35
	99,96	100,15	100,30

CHAPITRE IX

CARBONATES

DOSAGE DE L'ACIDE CARBONIQUE

L'acide carbonique d'un carbonate se dose soit directement dans les carbonates solubles, en le transformant en carbonate de baryte ou de chaux qu'on recueille et qu'on pèse; soit plus généralement par différence en décomposant le carbonate par la chaleur ou par l'action d'un acide.

1° Par calcination. — Beaucoup de carbonates métalliques perdant la totalité de leur acide carbonique par la chaleur sans que l'oxyde éprouve de modification, il est facile d'y doser cet acide si la calcination n'exige pas un temps trop long pour être complète. Ainsi la méthode, inapplicable aux carbonates d'argent, de plomb, de cadmium, strontium, etc., réussit très bien avec ceux de magnésie, de chaux, etc.

2° Par l'action des acides. — Ce procédé, toujours applicable, est le plus employé. On a proposé pour l'appliquer un grand nombre d'appareils, dont le plus simple est celui de Deville, qui a l'avantage d'être facile à construire, point fragile et d'un maniement très commode. Il se compose (fig. 33 *bis*), d'un tube à essai L de 7 à 8 centimètres de long et de 1 centimètre à $1^{cm},5$ de diamètre, muni d'un bouchon percé de deux trous dans lesquels passent deux tubes de 2 à 3 millimètres de diamètre intérieur. Le tube L est placé à l'intérieur d'un autre tube T de plus grandes dimensions muni également d'un bouchon à deux trous.

Un des deux petits tubes qui pénètrent dans L traverse également le bouchon supérieur et met l'intérieur de L en communication avec l'atmosphère; l'autre se recourbe le long de L et va plonger jusqu'au fond de T; enfin la partie comprise entre L et T est mise en communication avec le dehors par un tube *d e f*. Les tubes qui sortent de T sont fixés à un fil de laiton muni d'une boucle par lequel l'instrument pourra être suspendu à la balance; chacun d'eux peut être fermé au moyen d'un caoutchouc, dont l'autre extrémité est bouchée par un fragment de baguette de verre, et de cette manière on empêche toute absorption d'humidité

pendant la pesée. Enfin à chacun de ces tubes on peut relier au moyen de caoutchoucs des ampoules ou mieux des tubes de 10 à 15 centimètres de long et 1 centimètre de diamètre intérieur, remplis de chlorure de calcium.

Au fond de T on place de l'acide sulfurique, dans L le poids de substance sur lequel on veut opérer, puis l'appareil ainsi préparé est taré muni de ses bouchons. On remplace alors celui qui ferme *ef* par le tube à chlorure de calcium correspondant et on souffle par son extrémité; comme on augmente ainsi la pression à l'intérieur de l'appareil, l'acide sulfurique monte dans le tube *hg* et on peut en faire tomber quelques gouttes sur la substance.

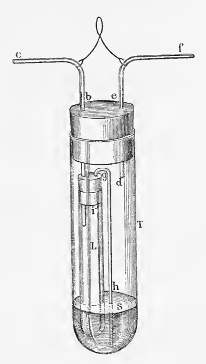


Fig. 33 *bis*.

Si l'on a introduit un carbonate solide, l'action de l'acide sulfurique pur, d'abord violente, s'arrête bientôt; on évite ces deux inconvénients en ajoutant préalablement un peu d'eau; l'acide carbonique produit par la décomposition du carbonate traverse l'acide sulfurique pour sortir du tube L, se dessèche complètement, et s'échappe par le tube *ef*. Si la quantité d'acide sulfurique introduite dans le tube L ne suffit pas à décomposer le carbonate, et on doit faire en sorte qu'il en soit ainsi, on recommence l'opération jusqu'à ce qu'une nouvelle portion introduite ne provoque plus de dégagement gazeux. On débouche alors le tube *bc* et on aspire en *f* de manière à balayer l'acide carbonique contenu dans l'appareil et à le remplacer par de l'air qui se trouve dépouillé de son humidité par le chlorure de calcium placé en avant de *c*, de même que l'air

insufflé l'avait été par celui de f; de cette façon l'appareil n'éprouve aucune augmentation de poids par le fait de l'humidité atmosphérique. L'appareil une fois débarrassé de tout son acide carbonique, on enlève les dessiccateurs à chlorure de calcium, on les remplace par les bouchons correspondants et on pèse. La différence de poids est due au départ de l'acide carbonique contenu dans la substance.

Nous avons dit tout à l'heure que la méthode s'appliquait dans tous les cas; il faut excepter cependant celui où la décomposition donne naissance à des produits volatils autres que l'acide carbonique. Pourtant, si le carbonate était mêlé de chlorures, en mettant beaucoup d'eau dans le tube L, le dégagement d'acide chlorhydrique serait nul; on pourrait s'en assurer d'ailleurs en forçant le gaz qui s'échappe à traverser un tube de Liebig contenant du nitrate d'argent.

3° Par précipitation. — Dans les cas de carbonates solubles, on peut doser l'acide carbonique à l'état de carbonate de baryte ou de chaux. S'il s'agit d'un carbonate neutre, il suffit d'ajouter à la liqueur froide du chlorure de calcium ou de baryum; si l'on est en présence d'un bicarbonate, on doit opérer la précipitation dans un vase bouché et en présence d'une petite quantité d'ammoniaque bien exempte d'acide carbonique; elle est souvent très lente, et quand elle est effectuée, on décante la liqueur pour la remplacer par de l'eau bouillie, on secoue le précipité et on laisse déposer de nouveau. C'est alors seulement qu'on le recueille sur un filtre.

La précipitation de l'acide carbonique au moyen d'un sel de chaux donne, quand on ajoute de l'ammoniaque, un précipité qui se rassemble mieux que le carbonate de baryte, et qu'on peut laver à l'eau pure, mais qui présente l'inconvénient d'adhérer fortement aux parois des vases, ce que ne fait pas le carbonate de baryte.

Si outre le carbonate dissous la liqueur à analyser renferme un sulfate, les sels de chaux ou de baryte y précipitent un mélange de sulfate et de carbonate; on le pèse après l'avoir lavé et séché, puis on le traite par de l'acide chlorhydrique étendu qui ne laisse que le sulfate de baryte, dont le poids permet de calculer celui de carbonate par différence.

Il en serait de même avec tout autre acide susceptible de donner avec la chaux ou la baryte un composé insoluble. Dans chaque cas il faudra effectuer la séparation du carbonate et du sel insoluble par des procédés qui seront variables avec la nature du sel mélangé au carbonate.

CARBONATES DE POTASSE ET DE SOUDE

La détermination du carbonate pur contenu dans ces produits industriels se fait par la méthode des volumes, en cherchant la quantité d'un acide titré nécessaire pour détruire complètement le carbonate, la fin de la réaction étant marquée par le changement de coloration de tournesol ajouté à la liqueur. Nous décrirons, à propos de l'analyse volumétrique, la préparation de la liqueur acide employée ainsi que la manière d'opérer.

Les carbonates alcalins industriels renferment fréquemment du carbonate de chaux avec des traces de carbonate de magnésie; des chlorures et des sulfates, parfois en quantité considérable; de la silice avec un peu d'alumine, et des traces de manganèse. Pour déterminer ces impuretés, on dissout une certaine quantité de la substance dans très peu d'eau; les carbonates de chaux et de magnésie restent insolubles, on les lave sur un filtre, on les dissout dans l'acide nitrique étendu, puis dans la liqueur on dose : 1° la chaux et la magnésie, comme nous l'avons indiqué (p. 122); 2° l'acide sulfurique par le nitrate de baryte; 3° le chlore à l'état de chlorure d'argent.

Pour déterminer la silice et l'alumine, on dissout une certaine quantité de substance, on évapore à sec la liqueur filtrée et on reprend par une dissolution d'azotate d'ammoniaque. Le résidu insoluble est formé par de la silice, de l'alumine et de l'oxyde de manganèse; on le traite comme nous l'indiquerons à l'analyse des silicates (p. 260).

CALAMINES

Les calamines sont des minerais très complexes contenant presque toujours du fer et du manganèse à l'état de protoxyde; du plomb, surtout à l'état de sulfure; du cadmium, des phosphates, sulfates, carbonates de chaux, de magnésie, de baryte; de la blende; du silicate de zinc avec du quartz et de l'argile. Leur analyse complète est longue et délicate, elle s'effectue par des procédés variables suivant la nature du minerai, et qui ne donnent jamais de résultats certains. Cette analyse est d'ailleurs inutile, et si un peu plus de rigueur qu'on n'en apporte actuellement dans l'industrie du zinc semble nécessaire, elle ne doit guère porter que sur la détermination du zinc.

Dosage du zinc. — *Méthode de M. Riban.* — Dans la plupart des usines, on dose le zinc par la méthode volumétrique de Schaffner, que nous avons indiquée à propos de l'analyse de la blende et sur laquelle nous ne reviendrons pas ici. Mais cette détermination du zinc n'est qu'approximative; elle exige de la part de l'opérateur une grande habitude de ce genre d'essai et la connaissance approximative de la teneur en zinc; et de plus elle oblige à prendre journellement le titre de la liqueur dont on fait usage, et qui s'altère rapidement.

La méthode proposée par M. Riban permet au contraire d'effectuer rapidement et d'une manière rigoureuse le dosage du zinc dans ces minerais complexes, sans que la présence du fer qui avait fait renoncer à la méthode pondérale, soit un obstacle à son application. Il fallait en effet précipiter d'abord le fer, et comme il entraîne toujours une quantité notable de zinc, redissoudre le précipité pour le précipiter de nouveau, c'est-à-dire faire deux lavages pénibles sans aucun profit, la détermination du fer n'étant en général qu'un accessoire dans l'analyse des calamines.

La méthode de M. Riban permet aussi le dosage du zinc en présence de la chaux qui entre dans la composition de la gangue de nombreux minerais.

Son principe repose sur ce fait que le zinc, en présence des hyposulfates alcalins, donne par l'hydrogène sulfuré un précipité dense, grenu, facile à laver, insoluble dans la liqueur où la précipitation s'est faite et qui contient de l'acide hyposulfurique libre, tandis que dans les mêmes conditions le fer n'est pas précipité, le sulfure de zinc n'en entraînant que des traces.

On commence par traiter le minerai réduit en poudre fine par de l'acide chlorhydrique dans une capsule de porcelaine. On chauffe longtemps à l'ébullition en recouvrant la capsule d'un entonnoir de façon à éviter toute perte, puis on évapore au bain-marie jusqu'à siccité de façon à rendre la silice insoluble, on humecte avec de l'acide chlorhydrique, on reprend par l'eau et on fait bouillir, puis on filtre pour séparer la silice, qu'on calcine et qu'on pèse. On

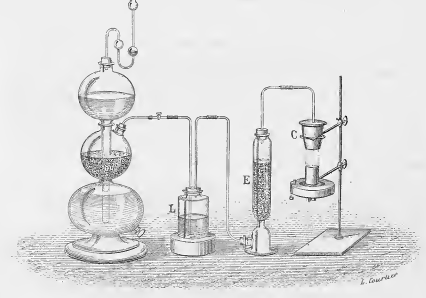


Fig. 34.

étend alors la liqueur avec de l'eau, de manière à ce qu'elle contienne au plus 1 gramme de zinc par litre; on précipite par l'hydrogène sulfuré le plomb et le cadmium, et dans la liqueur débarrassée de ces métaux on ajoute une dissolution de carbonate de soude jusqu'à apparition d'un léger précipité qu'on redissout par quelques gouttes d'acide chlorhydrique dilué. On fait enfin passer dans le liquide froid un courant d'hydrogène sulfuré.

Quand la majeure partie du sulfure du zinc est déposée, on ajoute à la liqueur un excès d'hyposulfate de soude tout en continuant à faire passer l'hydrogène sulfuré pour assurer la précipitation totale du zinc; le sulfure est quelquefois grisâtre par suite de la présence d'un peu de fer; on le lave par décantation avec de l'eau chaude chargée d'acide sulfhydrique, puis on termine le lavage sur un filtre. Le précipité séché est alors calciné avec du soufre dans un courant d'hydrogène, en se servant, par exemple, de l'appareil de Rose (fig. 34),

et on pèse le mélange de sulfures de zinc et de fer; on le dissout ensuite dans de l'acide chlorhydrique auquel on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique pour peroxyder le fer. La liqueur additionnée d'un grand excès de chlorhydrate d'ammoniaque est traitée par l'ammoniaque, qui ne produit pas en général de précipité à froid, et qui donne à l'ébullition quelques flocons seulement d'oxyde de fer qu'on peut séparer, laver à l'eau chargée de sel ammoniac et peser, mais dont le poids atteint rarement 1 milligramme. Le poids du sulfure correspondant est retranché de celui du mélange, et l'on a ainsi, par une méthode rigoureuse, l'élément important du minerai.

On peut d'ailleurs rechercher dans la liqueur les autres métaux, en particulier le fer, le manganèse et le calcium. Toutefois, dans ce cas, il est préférable d'effectuer les opérations précédemment indiquées en se servant de carbonate d'ammoniaque et d'hyposulfate d'ammoniaque au lieu des sels de soude correspondants; l'oxyde de fer précipité entraînant toujours un peu de ces sels alcalins. La liqueur est alors concentrée et traitée par l'ammoniaque après qu'on y a fait passer un courant de chlore pour peroxyder le fer et le manganèse; les sesquioxydes de fer, de manganèse et d'aluminium se précipitent, on les redissout dans de l'acide chlorhydrique après les avoir lavés, et on ajoute à chaud de l'ammoniaque qui sépare l'alumine et le fer. On filtre ces deux oxydes, on les lave, on les sèche et on les traite par la méthode de Deville, c'est-à-dire successivement par un courant d'hydrogène et d'acide chlorhydrique; on obtient ainsi le fer et l'alumine (cette dernière provient surtout de l'attaque de l'argile de la gangue par l'acide chlorhydrique). Enfin, dans la liqueur filtrée on dose le manganèse.

Dans la dissolution qui contient la chaux et la magnésie, on précipite la première par l'oxalate d'ammoniaque, et, après séparation de l'oxalate de chaux, la magnésie par le phosphate de soude et l'ammoniaque.

Remarque I. Nous avons dit que certaines calamines contiennent de notables proportions de silicate de zinc. On peut déterminer approximativement la proportion de silicate en calcinant le minerai réduit en poudre fine et le faisant ensuite digérer avec un mélange d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque qui dissout le carbonate de zinc en laissant le silicate inattaqué.

Remarque II. Une partie du minerai se trouve fréquemment à l'état d'hydrocarbonate; il est alors indispensable d'évaluer l'eau. On y parvient : 1° par une calcination qui donne à la fois l'acide carbonique et l'eau; 2° par un dosage d'acide carbonique.

COMPOSITION DE QUELQUES CALAMINES

	SILÉSIE	BADE	
Carbonate de zinc	89,97	45,39	
— de cadmium	3,36	16,22	Silicate de zinc.
— de magnésie	0,32	8,21	
— de chaux	2,43	9,34	
— de protoxyde de fer	0,57	14,12	$2Fe^2O^3, 3HO$.
Oxyde de zinc	2,06	»	
Eau	0,35	6,68	
Gangue	0,45	»	
	99,51	99,71	

FER SPATHIQUE

Le carbonate de fer est presque toujours associé à ceux de manganèse, de chaux et de magnésie; il est enfin accompagné d'une gangue siliceuse et de sulfate de baryte.

Nous supposerons qu'on ait à effectuer l'analyse d'un minéral qui ne contienne pas d'autres éléments.

1° Acide carbonique. — On attaque 2 grammes de minerai réduit en poudre fine par l'acide chlorhydrique et on dirige les gaz produits dans une solution ammoniacale de chlorure de baryum. L'attaque terminée, on balaie l'appareil par un courant d'air bien dépouillé d'acide carbonique; on lave et on pèse le carbonate de baryte : on en déduit la quantité d'acide carbonique.

2° Silice et sulfate de baryte. — On attaque 3 grammes de minerai par l'acide chlorhydrique; le quartz, le sulfate de baryte restent inaltérés et on les recueille sur un filtre. On dose séparément le quartz et le sulfate de baryte en attaquant le mélange par du carbonate de soude fondu suivant la méthode que nous avons déjà indiquée (p. 134).

3° Métaux. — *Fer.* — Dans la liqueur chlorhydrique, on dose le fer par la méthode de Margueritte, si l'on n'a en vue que la détermination de cet élément; sinon, après l'avoir peroxydé par l'acide nitrique et étendue d'eau, on la neutralise par de l'ammoniaque diluée jusqu'à ce qu'elle ait pris une couleur rouge brun très foncée, et qu'il se soit déposé une petite quantité d'hydrate de sesquioxyde de fer; si celui-ci se redissout par une légère élévation de température, on ajoute de nouveau quelques gouttes d'ammoniaque pour produire un précipité persistant, et on traite la liqueur par un succinate alcalin; il se forme un précipité très volumineux de succinate de sesquioxyde de fer mélangé d'hydrate de sesquioxyde; on le lave à l'eau froide sur un filtre, car l'eau chaude pourrait en dissoudre une partie.

Il convient d'opérer cette précipitation, comme nous l'avons indiqué, en liqueur alcaline avec un succinate d'ammoniaque non acide préparé directement en neutralisant exactement de l'ammoniaque par de l'acide succinique. De cette manière le manganèse, la chaux et la magnésie restent en dissolution.

Le succinate de fer bien lavé est séché, puis calciné dans un creuset de porcelaine au contact de l'air, de manière à éviter autant que possible que l'acide succinique ne réduise une portion du sesquioxyde, auquel cas il faudrait le réoxyder avant de le peser.

Manganèse. — Dans la liqueur filtrée on détermine ensuite le manganèse. A cet effet, on la rend faiblement acide par l'acide chlorhydrique, on évapore à sec, on calcine le résidu jusqu'à disparition complète du sel ammoniac, puis on le redissout dans de l'eau additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique. La liqueur obtenue est alors saturée de chlore, de manière à peroxyder le manganèse, puis

on la traite par la potasse ou l'ammoniaque, de manière à faire passer tout ce métal à l'état d'hydrate de sesquioxyde. On filtre rapidement, afin d'éviter que, par suite de la carbonatation de l'ammoniaque, il ne se précipite du carbonate de chaux; on lave le précipité, on le dessèche et on le calcine, pour le transformer en oxyde brun, que l'on pèse.

La méthode précédente donne de très bons résultats lorsque, comme dans le cas qui nous occupe, la liqueur contient beaucoup de fer et peu de manganèse; si le contraire avait lieu, il faudrait précipiter d'abord le sesquioxyde de fer par l'ammoniaque en présence de chlorhydrate d'ammoniaque, et comme il retiendrait une certaine quantité de manganèse, le redissoudre après l'avoir lavé; on retomberait alors sur le cas précédent d'une liqueur ne contenant qu'une petite quantité de manganèse, et dès lors la séparation s'effectuerait très bien par le succinate d'ammoniaque.

Chaux et magnésie. — La liqueur séparée du manganèse ne contient plus que la chaux et la magnésie; on effectue leur séparation comme plus haut (p. 132).

Calcination. — Quand on a séparément déterminé les oxydes de fer et de manganèse, la chaux et la magnésie, le quartz et, d'une manière générale, la gangue et les métaux qui entrent dans le minerai à l'état de carbonates, la calcination d'un poids connu de ce minerai, en permettant d'évaluer par différence la quantité d'acide carbonique, donnera une vérification des nombres trouvés.

COMPOSITION DE DIVERS MINERAIS CARBONATÉS DE FER

	ALGÉRIE	FRANCE	ANGLETERRE		HONGRIE	ANGLETERRE
	Eisonerz.	Allevard.	Yorkshire.	Derbyshire.	Steidrof (après grillage).	Cleveland (après grillage).
Protoxyde de fer	27,91	50,50	41,77	40,01	39,92	43,35
Sexquioxyde de fer	19,49	»	2,39	2,50	3,60	1,20
Protoxyde de manganèse	2,38	8,00	1,18	1,26	0,95	»
Acide carbonique et eau	30,26	38,10	31,39	29,72	»	»
Silice	6,50	11,00	8,93	11,19	8,62	7,65
Alumine	1,22	»	4,79	5,91	7,96	9,88
Chaux	10,48	1,70	2,55	2,78	7,44	0,58
Magnésie	2,61	0,70	3,85	3,05	3,82	5,35
Baryte	»	»	»	»	»	»
Potasse	»	»	»	»	0,27	»
Soufre	»	»	»	»	0,08	»
Acide phosphorique	»	»	0,75	»	1,86	3,87
Cuivre	fortes traces	»	»	»	»	»

CÉRUSE

Elle est fréquemment falsifiée avec des sulfates de baryte, de chaux, de plomb et avec du carbonate de chaux; elle peut contenir aussi de petites quantités d'acétate de plomb.

Deux cas sont à considérer suivant qu'on a affaire à de la céruse pulvérulente ou bien à de la céruse préparée, c'est-à-dire broyée avec de l'huile pour la peinture.

1° Céruse pulvérulente. — *Eau.* — Pour la déterminer, on place dans une cornue de la céruse préalablement séchée à 100 degrés; le col de la cornue communique avec un tube plein de chlorure de calcium, et taré. On calcine la matière : l'acide carbonique se dégage en même temps que l'eau, qui seule est retenue par le chlorure de calcium.

Acide acétique. — Dans le cas où la céruse contient un peu d'acétate de plomb, on peut déterminer approximativement l'acide acétique en déterminant séparément :

1° L'eau : par une dessiccation à 110 degrés;

2° L'acide carbonique en attaquant un poids déterminé de céruse par l'acide chlorhydrique et le dosant soit par différence, soit en le faisant arriver dans une dissolution ammoniacale de chlorure de baryum et pesant le carbonate de baryte produit;

3° En fondant un poids un peu fort de céruse dans une capsule de porcelaine tarée, on détermine la totalité des éléments volatils, eau, acide carbonique et acide acétique. Les deux premières déterminations ayant donné l'eau et l'acide carbonique, l'acide acétique se conclut par différence.

Le nombre ainsi obtenu est très incertain, car la température de 110 degrés ne fait partir que l'eau interposée qui entraîne un peu d'acide acétique, tandis que d'autre part l'eau combinée, qui ne disparaît qu'à température plus élevée, est comptée comme acide acétique. Pour ces raisons, le nombre trouvé pour l'acide acétique peut tout au plus servir à comparer des céruses de même fabrication, mais il n'est pas suffisamment exact pour apprendre quelque chose sur des céruses de provenances différentes.

Falsifications. — On traite la céruse par de l'acide nitrique étendu qui laisse non dissous les sulfates de plomb et de baryte. Quant au plâtre, il se dissout complètement si l'on opère avec un volume assez considérable de liqueur. Le mélange des sulfates de plomb et de baryte est mis en suspension dans de l'eau et traité par l'hydrogène sulfuré, ou bien mis en digestion avec du sulfhydrate d'ammoniaque; dans les deux cas le sulfate de plomb se transforme en sulfure; quand la transformation est complètement effectuée, on décante, on lave le précipité par décantation, puis finalement, on le traite par de l'acide

chlorhydrique étendu, qui transforme le sulfure de plomb en chlorure facile à enlever par des lavages répétés à l'eau bouillante. On isole ainsi le sulfate de baryte qu'on pèse, pendant que dans la liqueur on précipite de nouveau le plomb à l'état de sulfate ou de sulfure; dans le premier cas, on a soin d'évaporer la liqueur jusqu'à sec au bain-marie en présence d'acide sulfurique pour rendre le sulfate de plomb tout à fait insoluble.

Reste la liqueur nitrique qui renferme, avec le plomb du carbonate, la chaux provenant du carbonate ou du sulfate. On l'évapore à sec pour chasser l'acide nitrique, on reprend par de l'eau avec quelques gouttes de cet acide, puis on précipite l'acide sulfurique au moyen d'un sel de baryte et on pèse le sulfate de baryte formé; on ajoute alors à la liqueur de l'acide sulfurique pour précipiter la baryte en excès et le plomb; enfin, on sépare le sulfate de plomb de celui de baryte, comme on l'a expliqué plus haut.

La liqueur claire finale ne contient plus que la chaux qu'on précipite par l'oxalate d'ammoniaque, et la quantité d'acide sulfurique trouvée permettra de décider si la substance contenait seulement du sulfate ou un mélange de ce sel et de carbonate de chaux.

2° Céruse préparée. — Il est clair qu'on ne pourra y déterminer ni l'eau, ni l'acide carbonique, ni l'acide acétique; on se borne à y doser le plomb et à rechercher les falsifications.

On prend 4 à 5 grammes de la matière qu'on mélange dans une fiole un peu grande avec une dissolution concentrée de potasse et de carbonate de soude purs. On chauffe à 100 degrés et on fait arriver du chlore dans la liqueur jusqu'à saturation de l'alcali. Le plomb est entièrement précipité à l'état d'oxyde, soit pur, soit mélangé de quelqu'une des substances précédentes. Dans ce dernier cas, on étend la liqueur avec beaucoup d'eau, on laisse reposer pendant 24 heures, on décante et on lave la partie insoluble; finalement on la traite par l'acide nitrique étendu, et le reste de l'analyse s'effectue comme précédemment.

MALACHITE — AZURITE

La malachite se rencontre quelquefois pure, mais le plus souvent elle est associée à du sulfure de cuivre. Nous n'examinerons ici que l'analyse d'un hydrocarbonate non sulfureux, renvoyant pour le cas où l'on aurait un minerai complexe à ce que nous avons dit de l'analyse des minerais sulfurés de cuivre (p. 159).

La partie la plus difficile de l'analyse de ces minerais carbonatés réside dans le choix de l'échantillon; les cuivres carbonatés se présentent en effet en rognons très purs, mais qui portent des quantités absolument variables de gangue. Nous supposerons qu'on a à faire l'analyse d'un échantillon déterminé.

Eau et acide carbonique. — Pour déterminer l'eau, on calcine au rouge 2 grammes de l'échantillon, préalablement porphyrisé et desséché, de manière à le débarrasser de l'eau hygrométrique; l'opération se fait dans une nacelle de porcelaine tarée et dans une atmosphère oxydante, afin d'éviter toute

réduction de l'oxyde de cuivre. La perte de poids représente l'eau et l'acide carbonique ; on effectue un dosage spécial pour celui-ci par l'une des méthodes connues, et on en déduit le poids de l'eau.

Métaux. — Le résidu de la calcination est réduit par l'hydrogène, et le poids de la matière réduite représente la somme de ceux du cuivre, du fer, si le minerai en contient, et de la gangue. On attaque cette matière par l'acide nitrique, de manière à avoir une liqueur convenable pour l'électrolyse, et on dose le cuivre électriquement.

Si le minerai contenait beaucoup de fer, ce qui est rare, on précipiterait d'abord le cuivre par l'acide sulfhydrique, on redissoudrait le sulfure bien lavé dans l'acide nitrique, et c'est dans la liqueur ainsi obtenue qu'on ferait le dosage par électrolyse. La dissolution dans l'acide nitrique permet ainsi de doser à la fois la partie de la gangue qui est restée insoluble et le cuivre.

Quant au fer, on le précipite par l'ammoniaque et on pèse l'oxyde après lavage et calcination. Enfin si la gangue renfermait du carbonate de chaux, on dosera la chaux dans la liqueur. Comme vérification, les poids du fer, du cuivre et de la gangue devront donner un total égal à celui de la matière après sa réduction par l'hydrogène.

MATIÈRES CALCAIRES

1. CARBONATE DE CHAUX. — On connaît deux variétés cristallisées de carbonate de chaux : le spath d'Islande et l'aragonite, auxquelles se rattachent le carbonate lamelleux, le carbonate fibreux, le carbonate saccharoïde, qui, constitués par de petits cristaux, assemblés d'une manière plus ou moins confuse, sont encore formés de carbonate de chaux pur ou très sensiblement pur. Toutefois, le spath le plus transparent contient en général de petites quantités de carbonates de magnésie, de fer, de manganèse, de strontiane, de baryte et même de la silice ; dans les carbonates fibreux ou saccharoïdes blancs, on trouve fréquemment un peu de sulfates de chaux, de baryte, de strontiane. Le marbre de Carrare le plus pur contient des traces de sel marin.

2. CALCAIRES. — A côté des variétés précédentes, le carbonate de chaux constitue des masses énormes n'ayant plus du tout l'apparence cristalline, contenant des impuretés en quantité parfois considérable, et qui, suivant la teneur et la nature de ces impuretés, constituent les différentes variétés de calcaires. Ceux-ci tirent même une certaine valeur industrielle de la présence de ces impuretés ; c'est ainsi que l'argile, le sable, les phosphates mêlés au carbonate de chaux permettent de fabriquer des chaux spéciales impossibles à obtenir avec les calcaires purs, ou d'employer ces carbonates impurs comme amendement des sols cultivés.

On comprend donc combien il est important de pouvoir déterminer *a priori* la nature de la chaux qu'un calcaire déterminé sera susceptible de fournir, ou la valeur de ce calcaire au point de vue agricole. Les méthodes qui vont nous

permettre d'analyser les calcaires, s'appliqueront encore à l'examen des chaux de différentes sortes, des ciments et des pouzzolanes, à celui des dolomies, carbonates doubles de magnésie et de chaux, d'un usage constant aujourd'hui dans la fabrication des revêtements des fours destinés à supporter de hautes températures.

Examen préalable des calcaires. — L'analyse d'un calcaire peut être faite à deux points de vue différents; non seulement il faut en déterminer les éléments constituants, mais il est nécessaire aussi de rechercher comment ces éléments sont combinés pour constituer le calcaire étudié. De là deux sortes de recherches analytiques également importantes : l'analyse élémentaire et l'analyse immédiate.

Il faut en premier lieu déterminer la nature des substances que renferme le calcaire à analyser. Cette recherche préalable indiquera la marche à suivre dans l'analyse quantitative et les éléments importants à doser, elle suffira déjà dans bien des cas à un expérimentateur exercé pour décider, en dehors de toute pesée, quel usage on peut faire du calcaire étudié.

Les calcaires donnent par la cuisson de la chaux maigre ou de la chaux grasse. Voici d'après H. Deville la marche qu'il convient de suivre dans l'examen préliminaire auquel on doit les soumettre.

Pour savoir laquelle de ces deux chaux le calcaire sera susceptible de fournir, il faut en dissoudre un peu dans l'acide chlorhydrique. S'il n'y a pas de résidu c'est un calcaire pur, et la cuisson donnera de la chaux grasse, sauf le cas particulier où le calcaire contient de la magnésie. Pour savoir ce qu'il en est, on sature la liqueur chlorhydrique par de l'ammoniaque, on filtre, puis on ajoute du phosphate de soude; la quantité de phosphate ammoniaco-magnésien qui se dépose permet immédiatement de décider si la chaux sera grasse ou maigre.

Avec certains calcaires le résidu laissé par l'acide chlorhydrique est peu important, et il n'y a pas lieu d'en tenir compte; avec d'autres, il est considérable, ressemble à de l'argile, quelquefois à un véritable sable. Il ne sera pas alors toujours possible d'indiquer la chaux que l'on fabriquera avec ces calcaires. Si le résidu est constitué par de l'argile, on opère dans un tube gradué, et on compare le volume de matière qui sera déposée au bout de 24 à 48 heures, à celui du dépôt que laissent au bout du même temps des calcaires connus, et qui donnent par la cuisson un produit déterminé. On aura ainsi des renseignements souvent suffisants sur la proportion d'argile que renferme le calcaire étudié et qui rend les chaux plus ou moins hydrauliques. Dans le cas du sable il est si facile de peser qu'il n'est pas besoin de graduer un tube; mais comme sa présence n'indique pas la qualité de la chaux, il faudra faire une pâte, la cuire, puis délayer dans l'eau et essayer avec l'aiguille d'épreuve (p. 213).

Il est encore une matière qui peut exercer une grande influence : c'est la pyrite. La plupart du temps les matières premières qui servent à faire du ciment proviennent du lias; elles sont bitumineuses et quelquefois pyriteuses; elles renferment des fossiles entièrement transformés en pyrite, sous l'influence des matières organiques et du sulfate de chaux. Lorsqu'on chauffe au contact de

l'air des calcaires de cette nature, le soufre de la pyrite donne, avec la chaux, du sulfite, puis du sulfate de chaux; c'est ainsi que les calcaires de Vassy, de Pouilly, etc., renferment après cuisson une quantité considérable de plâtre; or celui-ci fait prise avec l'eau et l'on comprend que s'il y en a 5 à 6 p. 100 dans le ciment, il puisse exercer une influence sur la solidification de ce ciment.

Pour rechercher la pyrite dans un calcaire, on le traitera, comme nous l'avons dit, par l'acide chlorhydrique; le résidu sera lavé sur un filtre, puis introduit dans une fiole avec de l'acide hypochloreux; le filtre se transformera en acide carbonique, et la pyrite sera rapidement oxydée, de sorte que l'argile qui était grise au début deviendra blanche, tandis que la liqueur se colorera en rouge; enfin le bitume qui colorait le calcaire en noir sera aussi décomposé et disparaîtra en même temps que la pyrite. On ajoute alors quelques gouttes d'acide chlorhydrique et on fait bouillir la dissolution jusqu'à ce qu'elle ait perdu toute odeur de chlore, puis on la filtre, on lui ajoute du nitrate de baryte, et on laisse reposer pendant 8 à 10 heures. S'il n'y a pas de précipité, le calcaire ne contenait pas de pyrite; dans le cas contraire, le dépôt de sulfate de baryte indique la présence d'une quantité plus ou moins grande de cette substance.

La présence du sulfate de chaux dans la chaux caustique se reconnaît facilement : après avoir traité la chaux par un acide, on amène à sec, on reprend par l'eau acidulée, et on lave de manière à dissoudre tout le sulfate, on filtre et on traite la dissolution par le chlorure de baryum.

Il faut aussi tenir compte du bitume: car certains calcaires, ceux de Vassy par exemple, en contiennent une quantité tellement considérable qu'ils brûlent quand on les chauffe à l'air. Il est souvent difficile de reconnaître si un calcaire bitumineux contient de l'eau en même temps que du bitume, celui-ci pouvant en donner quand on le chauffe au contact de l'oxygène atmosphérique.

Enfin il faut toujours cuire le calcaire à une haute température pour voir ce qu'il devient; s'il donne une chaux grasse, il diminue de volume et ce fait permet de reconnaître la nature de la chaux qu'il fournira; le retrait des calcaires hydrauliques est beaucoup plus considérable.

Analyse élémentaire d'un calcaire. — Les substances à rechercher dans un calcaire sont les suivantes :

Carbonate de chaux,	Alcalis,	Silice,
— de magnésie,	Alumine,	Silicates,
— de fer,	Sesquioxyde de fer,	Bitume et matières organiques,
— de manganèse,	Pyrite,	Eau.

L'analyse élémentaire se fait par le procédé employé pour la détermination des éléments dans les silicates, et que nous indiquerons plus loin (p. 260).

Ainsi il faudra :

1° Chauffer le calcaire à une température telle que l'eau puisse se dégager et que la matière organique en brûlant se dédouble en eau et acide carbonique. Le plus souvent, au cours de cette opération, la pyrite se transforme en sesquioxyde de fer.

La perte de poids due à cette calcination est un élément dont on ne peut tirer grand parti : car si la matière renferme du carbonate de magnésie, celui-ci se décomposant à basse température, l'acide carbonique combiné à la magnésie figure dans la perte de poids éprouvée par la substance. Il en est de même de celle que subit la pyrite, et pour ces diverses raisons la perte de poids que la chaleur a déterminée ne peut être attribuée seulement à l'eau et à la matière organique. Néanmoins on pèse après cette première calcination.

2° On chauffe à une température telle que la matière soit transformée en silicate, c'est-à-dire jusqu'à ce que la silice et l'alumine que le calcaire renferme soient unies avec la chaux. La température doit être suffisante pour qu'une nouvelle application de la chaleur ne provoque aucune nouvelle perte, mais elle ne doit pas aller jusqu'à fondre le calcaire, car le verre obtenu serait difficile à retirer du creuset. Après cette calcination la matière est entièrement dépouillée d'acide carbonique, d'eau et de matière organique. La pyrite qu'elle renfermait a été grillée en donnant de l'oxyde de fer et de l'acide sulfureux incapable de se combiner avec la chaux, à la température à laquelle on opère. On pèse cette matière qui renferme la silice, l'alumine, l'oxyde de fer provenant de la pyrite et les oxydes de tous les carbonates que contenait le calcaire; il peut s'y trouver des sulfates si ceux-ci préexistaient dans le calcaire. S'il n'y en a pas, on dose les différents éléments par le procédé général d'analyse des silicates. Dans le cas contraire, on modifie légèrement la méthode de la manière suivante :

Après avoir séparé la substance de la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, on rend la liqueur très acide et l'on y verse quelques gouttes de nitrate de baryte ; on chauffe pendant quelque temps de manière à rassembler complètement le sulfate de baryte, on décante, on évapore à sec pour détruire les sels ammoniacaux et transformer le résidu en oxalates, puis on calcine ces derniers pour les changer en carbonates. La masse reprise par l'eau lui abandonne des carbonates de potasse et de soude ; ceux de magnésie et de baryte restent insolubles. On les traite par de l'acide sulfurique étendu, qui ne laisse que le sulfate de baryte, tandis que la magnésie et le manganèse passent dans la liqueur.

On évapore celle-ci à sec et on pèse le mélange des sulfates; on les dissout alors dans de l'eau contenant un peu de nitrate d'ammoniaque, puis on ajoute une goutte de sulfhydrate d'ammoniaque qui suffit à précipiter à l'état de sulfure la petite quantité de manganèse que le calcaire pouvait renfermer. On sépare ce sulfure, on le lave avec de l'eau contenant un peu de sulfhydrate d'ammoniaque, de manière à prévenir toute oxydation, et on le transforme en sulfate par l'addition d'une goutte d'acide sulfurique. En évaporant à sec dans une capsule de platine, à température peu élevée, on détermine ainsi le manganèse. Le poids de sulfate de manganèse retranché de celui du mélange des sulfates donne le sulfate de magnésie ; on peut d'ailleurs, comme vérification, doser cette base directement.

ANALYSE IMMÉDIATE DES CALCAIRES

MATIÈRES VOLATILES. — Les matières volatiles sont : l'eau, l'acide carbonique et le bitume.

Bitume. — On peut en déterminer la proportion dans certains cas en épuisant le calcaire par l'éther, puis par un mélange d'alcool et d'éther, enfin par l'alcool pur ; mais on enlève ainsi rarement la totalité du bitume, quelques précautions qu'on ait prises pour pulvériser la matière.

Eau. — La détermination de l'eau présente des difficultés plus considérables encore. Si en effet on chauffe la matière seulement à 100 degrés, l'eau n'est pas complètement éliminée, mais à température plus élevée il disparaît du bitume. Le mieux à faire est de doser par différence ces deux éléments réunis en déterminant d'une part la perte au feu, ce qui donne la somme des éléments volatils, et d'autre part l'acide carbonique, à l'aide des méthodes précises dont nous allons indiquer les principales.

Acide carbonique. — On le dose dans les calcaires soit en mesurant son volume, soit en évaluant son poids par des méthodes et avec des appareils dus à M. Schlœsing.

1° *Dosage en poids.* — Le principe de la méthode consiste à décomposer le calcaire par un acide et à recevoir l'acide carbonique dans de la potasse, dont on détermine l'augmentation de poids. L'appareil dont on se sert (fig. 35) se

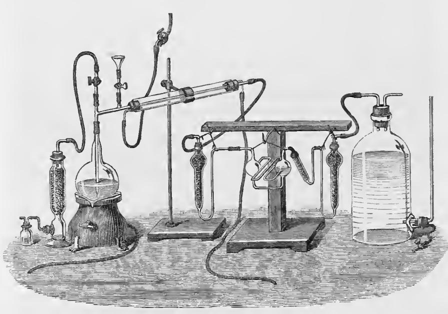


Fig. 35.

compose essentiellement d'un ballon d'une capacité de 1 litre et demi environ, dont le col a été étiré de façon à pouvoir y fixer, au moyen d'un caoutchouc, un tube en T qui communique : 1° avec un réfrigérant incliné vers le ballon,

et permettant d'y faire refluer la majeure partie de l'eau entraînée; 2° par l'intermédiaire d'un robinet avec un système constitué par une éprouvette et un petit laveur destiné à débarrasser l'air qui les traversera de toute trace d'acide carbonique. Le caoutchouc qui relie le T au ballon serre en même temps un tube de verre dont l'extrémité effilée vient plonger au fond de celui-ci.

La décomposition du calcaire se fait dans le ballon, au moyen d'un acide qu'on fait pénétrer à son intérieur par l'entonnoir à robinet que porte le tube de dégagement avant son entrée dans le manchon réfrigérant.

L'appareil destiné à absorber l'acide carbonique est un tube Schlœsing renfermant une dissolution de potasse; il est placé entre deux tubes à chlorure de calcium destinés à le protéger d'une part contre l'humidité venant du ballon où se fait l'attaque, et de l'autre contre celle qui pourrait provenir de l'aspirateur placé à droite de la figure et destiné à amener en contact avec la potasse la totalité de l'acide carbonique produit. Cet aspirateur est un simple flacon plein d'eau qu'on vide au moyen d'un robinet placé dans la tubulure inférieure et qui porte en outre dans cette tubulure un tube vertical communiquant avec le liquide intérieur, en sorte que le niveau du liquide dans ce tube permet de constater à chaque instant la différence de pression qu'il y a entre l'atmosphère extérieure et celle du ballon et de la maintenir constante, condition favorable à une absorption régulière.

Pour faire un dosage, on remplit à moitié le ballon avec de l'eau distillée que l'on fait bouillir de manière à éliminer l'air, et par suite l'acide carbonique qui pourrait se trouver soit dans l'eau, soit au-dessus ; on fixe alors le T et on laisse refroidir; à mesure que la température s'abaisse, de l'air rentre par l'éprouvette de gauche qui le dépouille d'acide carbonique.

Quand l'appareil est froid, on introduit 2 à 3 grammes de calcaire finement pulvérisé en soulevant le T que l'on abaisse aussitôt; puis, les tubes absorbants étant reliés au réfrigérant et avec l'aspirateur, après que le tube à potasse a été pesé, on introduit peu à peu dans le ballon l'acide sulfurique destiné à décomposer les carbonates et on chauffe lentement jusqu'à l'ébullition, pendant qu'on ouvre l'aspirateur de manière à déterminer un écoulement lent et une aspiration constante, grâce à laquelle l'air rentre par la pointe effilée au sein du liquide et contribue à rendre l'ébullition régulière. On continue celle-ci pendant vingt minutes environ, et l'on fait en sorte que le volume du liquide écoulé soit d'environ 3 à 400 centimètres cubes. Au bout de ce temps, l'acide carbonique, qui circule facilement dans le tube du réfrigérant, qu'on prend à dessein assez large (1 centimètre de diamètre), est complètement absorbé et il suffit de peser de nouveau le tube à potasse pour avoir le poids d'acide carbonique produit.

Cette méthode est absolument précise, elle permet d'opérer en toute rigueur sur un poids notable de matière, ce qui est plus difficile dans le petit appareil de Deville que nous avons décrit plus haut (p. 192); elle a sur les méthodes analogues l'avantage de débarrasser facilement le gaz acide carbonique de toute trace de vapeur d'eau grâce au réfrigérant qui en condense la majeure partie, enfin elle permet d'éviter avec soin l'intervention de l'acide carbonique étranger fourni soit par le liquide dans lequel se fait l'attaque, soit par l'air extérieur.

2° *Méthode en volume.* — Elle consiste à décomposer le calcaire par un acide, et à extraire, au moyen d'une trompe, pour le mesurer ensuite, l'acide carbonique produit. L'appareil que M. Schlœsing emploie (fig. 36) se compose d'un ballon B à col étiré relié à un réfrigérant, semblable à celui de l'appareil précédent, qui communique avec une trompe à mercure. Au ballon B est soudé latéralement un tube T portant un petit entonnoir contenant l'acide, qu'une pince *p* faisant office de robinet permettra de faire écouler au moment voulu. Tout l'appareil, verrerie et tubes de caoutchouc, doit pouvoir résister vide, ce qui oblige à employer un ballon de petite dimension (200 centimètres cubes).

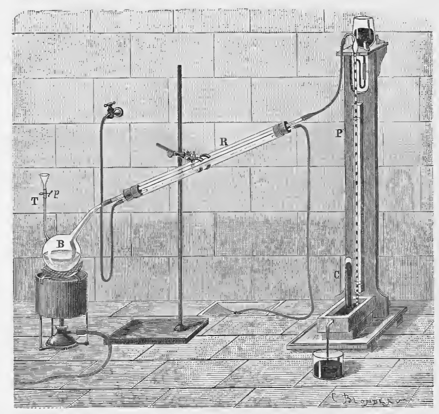


Fig. 36.

C'est en effet avec une trompe qu'au début de l'opération on purge l'appareil d'air et d'acide carbonique, et c'est encore avec elle qu'à la fin on entraîne le gaz produit pour le mesurer.

Pour faire une détermination on place 2 à 3 grammes de calcaire dans le ballon avec 50 centimètres cubes d'eau, puis l'acide étant introduit dans l'entonnoir B dont il doit remplir complètement la douille, et le ballon communiquant avec le' réfrigérant et la trompe, on fait le vide en chauffant jusqu'à

l'ébullition pour favoriser le départ des gaz dissous ou non. L'appareil étant complètement vide, on le laisse refroidir, puis on introduit avec précaution et graduellement l'acide destiné à détruire les carbonates; après décomposition totale, on fait de nouveau le vide en recueillant cette fois le gaz qu'on extrait. Si c'était de l'acide carbonique pur, il suffirait de mesurer son volume, qui, ramené à 0 et à 760 millimètres, en tenant compte de la vapeur d'eau dont il est saturé, donnerait la quantité cherchée ; mais la trompe n'a pas fait un vide parfait, des rentrées d'air ont pu avoir lieu dans l'appareil pendant le cours de l'opération, de sorte qu'il faut évaluer, en l'absorbant par la potasse, la quantité d'acide carbonique réellement contenue dans l'éprouvette. Le résidu non absorbable est de l'air dont le volume devra être retranché du volume total.

Matières carbonatées. — Il ne suffit pas d'avoir dosé séparément les bases et l'acide carbonique, il importe de savoir en outre dans quelle proportion ces différentes bases sont carbonatées. Pour y parvenir, on se sert d'un petit ballon muni d'un bouchon percé d'un trou dans lequel passe la douille d'un entonnoir, qui permettra d'y introduire successivement : 1° 2 grammes de calcaire en poudre fine; 2° 50 centimètres cubes d'eau; 3° 10 à 15 centimètres cubes de dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque pur; on fait bouillir la liqueur d'une manière continue pendant 12 à 15 heures, en remettant de l'eau bouillante et au besoin un peu de chlorhydrate d'ammoniaque pour remplacer ceux que l'ébullition élimine constamment. Au bout de ce temps les vapeurs qui se dégagent n'entraînent plus de carbonate d'ammoniaque, reconnaissable à son odeur, et tous les carbonates que renfermait le calcaire sont transformés en chlorures. Toutefois, si la matière analysée contient beaucoup de carbonate de protoxyde de fer, il se précipite souvent un peu d'oxyde de fer qui s'attache aux parois du ballon. Après lavage de celui-ci on redissout l'oxyde adhérent avec un peu d'acide nitrique, on évapore la liqueur obtenue dans un creuset de platine, enfin on calcine et on pèse le résidu, dont le poids permet de calculer celui de carbonate de fer que l'on devra ajouter aux carbonates déterminés d'autre part.

Les chlorures sont décantés rapidement sur un filtre qui retient toute la matière insoluble; on la lave rapidement à l'eau bouillante, et l'on obtient un résidu formé d'argile, de pyrite, de silice, de silicates, enfin d'oxydes de fer et de manganèse libres.

Quant à la liqueur, elle contient, avec du chlorhydrate d'ammoniaque en excès, des chlorures de fer, de manganèse, de chaux, de magnésie, de potassium et de sodium.

On y verse, quand elle est froide, une quantité d'oxalate d'ammoniaque pulvérisé calculée en admettant que le calcaire est du carbonate de chaux pur, puis on agite de manière à dissoudre l'oxalate, et à déterminer une précipitation complète. En même temps que la chaux, le peroxyde de fer se précipite, lui aussi, à l'état d'oxalate, en sorte que le dépôt, d'abord complètement blanc, devient, au bout d'un certain temps, plus ou moins fortement coloré. On filtre pour séparer les oxalates de chaux et de fer; ceux-ci sont lavés puis calcinés, et on pèse la chaux et l'oxyde de fer qui en résultent; enfin, ce mélange est traité

par du chlorhydrate d'ammoniaque qui dissout la chaux et laisse l'oxyde de fer, que l'on pèse. Son poids permet de calculer par différence celui de la chaux.

La liqueur de laquelle on a précipité la chaux et le fer, contient encore les autres oxydes avec une quantité considérable de chlorhydrate d'ammoniaque qu'il faut détruire avant d'aller plus loin. On y arrive en ajoutant à la liqueur de l'acide nitrique, et évaporant; le chlorhydrate est transformé en ses éléments : azote, eau et chlore, qui disparaissent, tandis que les chlorures métalliques sont changés en nitrates, de sorte que, bientôt, la liqueur ne contient plus que des nitrates et des oxalates. On l'évapore alors dans un vase de verre en présence d'un excès d'acide nitrique, et quand elle est très concentrée, on la transporte dans un vase de platine pour achever la dessiccation. On ajoute encore alors quelques gouttes d'acide nitrique; on évapore à sec et l'on a un mélange de nitrates de fer, de manganèse, de magnésie, et parfois de potasse et de soude.

En les reprenant par un peu de nitrate d'ammoniaque, on dissout le nitrate de magnésie et les nitrates alcalins s'il y en a, tandis que les deux premiers restent insolubles, et le résidu calciné donne des oxydes de fer et de manganèse, qu'on pèse, et qu'on sépare par l'acide sulfurique (p. 274).

Magnésie. — La liqueur qui renferme les autres nitrates est alors évaporée à sec, et le résidu obtenu calciné pour détruire le nitrate d'ammoniaque, puis repris par de l'acide nitrique étendu : on a ainsi une liqueur qui ne renferme plus que la magnésie, la potasse et la soude. Après l'avoir réduite à un petit volume, on lui ajoute du carbonate d'ammoniaque qui précipite toute la magnésie à l'état de de carbonate ammoniaco-magnésien qu'on sépare par filtration, qu'on lave avec de l'eau contenant du carbonate d'ammoniaque et qu'on calcine ensuite ; mais comme il retient toujours un peu de potasse (1), on le traite, dans le creuset même où s'est fait la calcination, par de l'eau chaude qui dissout le carbonate de potasse entraîné, en sorte qu'en décantant et en recommençant au besoin l'opération, on sépare complètement ce carbonate ; enfin on pèse la magnésie.

Potasse et soude. — La dissolution qui renferme les carbonates alcalins est évaporée avec un excès d'acide chlorhydrique, qui les transforme en chlorures que l'on pèse. Ceux-ci, repris par une petite quantité d'eau sont traités par le bichlorure de platine de façon à séparer la potasse à l'état de chloroplatinate insoluble, tandis que la soude donne un chloroplatinate soluble. On évapore le mélange *presque* à sec, de manière à ne pas déshydrater le chloroplatinate de sodium, et on laisse refroidir. Tout se prend en une masse qu'on traite par de l'alcool à 95° contenant un dixième de son volume d'éther anhydre qui dissout le chloroplatinate de sodium; finalement on dépose la matière sur un double filtre taré, sur lequel on termine le lavage au moyen du même liquide. Après dessiccation à 95 degrés, on pèse le chloroplatinate sur le filtre intérieur. Pour déterminer la soude, on évapore doucement la liqueur qui la contient; arrivé à sec, on

(1) Il est à remarquer que le carbonate magnésien qui entraîne avec lui du carbonate de potasse, ne retient pas de carbonate de soude.

calcine le chloroplatinate après lui avoir préalablement ajouté un peu d'une dissolution concentrée d'acide oxalique pour faciliter la réduction du chlorure de platine. Après refroidissement, on reprend par l'eau qui dissout le sel marin, on filtre et on lave le platine; on obtient finalement une liqueur qui ne contient plus que le chlorure de sodium, on l'évapore de manière à la réduire à un petit volume, on la transvase alors dans un petit creuset de platine où on termine l'évaporation et on calcine au petit rouge. Comme vérification, la somme des poids de chlorures de potassium et de sodium ainsi déterminée devra faire un total égal à celui précédemment observé.

Examen des substances autres que les carbonates. — De ces substances le sulfate de chaux est seul soluble, les autres sont restées sur le filtre après la séparation des chlorures; on doit y rechercher la pyrite et les silicates.

Sulfate de chaux. — Il se trouve quelquefois, bien que rarement, du sulfate de chaux dans un calcaire. On dose son acide sulfurique en ajoutant quelques gouttes de nitrate de baryte à la liqueur que l'on vient de charger d'acide nitrique pour détruire les sels ammoniacaux; on filtre et on pèse le sulfate de baryte.

Il faut alors modifier comme suit le reste de l'analyse : on évapore à sec, on ajoute de l'acide oxalique et on calcine; on reprend par l'eau qui dissout les carbonates de potasse et de soude, puis le résidu par l'acide sulfurique qui dissout le fer, le manganèse et la magnésie; on évapore à sec, le fer se transforme en sulfate de protoxyde de fer, on calcine le mélange des sulfates jusqu'à cessation de perte de poids, et l'on reprend par l'eau, ce qui laisse le sesquioxyde de fer que l'on pèse.

Dans la liqueur, on met un peu de chlorhydrate d'ammoniaque et de sulfhydrate d'ammoniaque, ce qui précipite le manganèse, qu'on ramène à l'état de sulfate et qu'on pèse. On a ainsi le manganèse et le fer, par différence on obtient le sulfate de magnésie qu'on peut d'ailleurs doser directement.

Pyrite. — On dessèche le filtre sur lequel on a filtré les chlorures, on en détache avec un pinceau ce que l'on peut pour le faire tomber dans un creuset de platine taré, puis on brûle le filtre à part dans un couvercle de creuset, et l'on réunit les cendres à la masse principale. La substance est alors pesée, puis introduite dans un matras à fond plat avec de l'acide hypochloreux qui dissout la pyrite. Quand sa dissolution est complète, on fait bouillir pour se débarrasser de l'excès d'acide hypochloreux, on ajoute de l'eau, on décante et la liqueur additionnée d'acide nitrique est traitée par le nitrate de baryte. Le précipité, lavé et calciné comme d'ordinaire, donne un certain poids de soufre, duquel on déduit la quantité de pyrite.

Silicates. — Pour déterminer les silicates, on reprend le résidu de l'attaque par l'acide hypochloreux, on le lave bien et on l'introduit dans une capsule de platine avec de l'acide fluorhydrique pur; tout se dissout, quand on chauffe. On traite la solution par de l'acide sulfurique qui chasse l'acide hydrofluosilicique,

on reprend les sulfates par l'eau, on fait bouillir avec de l'ammoniaque en excès, et on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque. La liqueur restante, évaporée à sec, donne ou ne donne pas de résidu. S'il y en a un, il est constitué par des alcalis ou de la magnésie; on le reprend par l'eau qui dissout les sulfates, on précipite l'acide sulfurique par le nitrate de baryte, ce qui transforme tout en nitrates; puis on change ceux-ci en oxalates et carbonates à l'aide de l'acide oxalique. Dans la liqueur filtrée on dose la magnésie.

Examen de quelques cas particuliers. — La méthode générale précédente que nous avons extraite du cours de H. Deville à l'École normale supérieure (1) permet le dosage des substances qui entrent dans la composition des calcaires. Bien que cette méthode s'applique indistinctement à toutes ces matières, on suit quelquefois une marche un peu différente. Il est souvent inutile, en effet, de doser tous les éléments contenus dans le calcaire et on conçoit qu'en modifiant convenablement le procédé analytique, il soit possible de séparer seulement les éléments importants à connaître.

Les cas que nous examinerons sont les suivants :

Chaux de diverses sortes ;
Carbonates utilisés en métallurgie (castine) ;
Calcaires pour engrais, marnes, etc. ;
Pierres de construction ;
Ciments, pouzzolanes, etc.

ANALYSE DES CHAUX

On dose habituellement la chaux caustique, la chaux hydratée, le carbonate de chaux, l'alumine, la magnésie, le sable, l'argile, le sulfate de chaux et l'oxyde de fer.

Eau et acide carbonique. — L'eau et l'acide carbonique s'obtiennent par la calcination. Comme il est possible, au moyen des méthodes précédemment indiquées de doser l'acide carbonique, on obtient approximativement l'eau par différence.

Chaux libre. — Si la matière a été frittée, on la brise rapidement; si elle a été fondue, ce qui arrive avec les chaux très hydrauliques dans lesquelles une grande partie de la chaux est combinée à la silice et à l'alumine, on la réduit en poudre très fine, et la matière pesée est introduite dans un flacon de 100 à 150 centimètres cubes. D'un autre côté on fait une dissolution moyennement concentrée de nitrate d'ammoniaque dans l'eau; on la fait bouillir longtemps pour chasser l'acide carbonique qu'elle pourrait contenir, puis on l'introduit encore chaude dans le flacon qui contient la chaux, et l'on bouche avec un bouchon de liège. On agite de manière à faire réagir le nitrate d'ammoniaque

(1) *Leçons de chimie analytique* professées à l'École normale par M. H. Sainte-Claire Deville.

sur la chaux, et on prolonge le contact pendant un temps variable avec l'aspect de la substance qui finit par devenir plus ou moins gélatineuse. Finalement on laisse déposer, on décante rapidement avec un siphon, on remplace la liqueur par de l'eau bouillie, on décante de nouveau et on répète l'opération jusqu'à ce que l'on puisse sans inconvénient jeter sur un filtre le résidu de l'attaque par le nitrate d'ammoniaque, résidu qu'on lave avec de l'eau distillée chaude.

Dans ces opérations il faut éviter avec soin que l'ammoniaque libre de la liqueur ne se carbonate en présence de l'air, car il se précipiterait du carbonate de chaux; d'autre part il ne faut pas prolonger par trop les lavages, les silicates basiques qui constituent le résidu se décomposant assez facilement en présence de l'eau; enfin il faut avoir soin de traiter immédiatement par l'oxalate d'ammoniaque toutes les eaux de lavage, de peur que le carbonate d'ammoniaque qui pourrait se former, ne précipite du carbonate de chaux, qui s'attache aux vases et ne peut en être détaché, ce qui oblige à le redissoudre. On obtient ainsi de l'oxalate de chaux du poids duquel on sait déduire celui de la chaux libre (p. 122).

Magnésie, silice, etc. — Dans la liqueur débarrassée de chaux on dose la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, puis le résidu insoluble est traité comme nous l'indiquerons à l'analyse des silicates (p. 272); on y recherche la silice, la chaux, l'alumine et le soufre. On transforme par le calcul l'acide carbonique en carbonate de chaux, l'acide sulfurique en sulfate de chaux, et l'on a la part de la chaux libre en retranchant du poids total de chaux celle qui est à l'état de carbonate et de sulfate.

Nous donnons ci-dessous, d'après M. Jagnaux, la composition de quelques chaux utilisées en France, ainsi que celle des carbonates desquels elles proviennent et la nature des chaux qu'ils fournissent.

PROVENANCE	CALCAIRES					CHAUX					OBSERVATIONS
	Carbonate de chaux.	Carbonate de magnésie.	Oxyde de fer.	Argile.	Sable.	Chaux.	Magnésie.	Oxyde de fer.	Argile.	Sable.	
Marbre de Carrare.	100,0	»	»	»	»	100,9	»	»	»	»	Très grasse.
Vaugirard	98,5	»	»	1,5	»	97,2	»	»	2,8	»	id.
Leyment (Ain). . .	94,0	1,6	3,9	0,5	»	91,6	1,5	»	6,0	»	Grasse.
Vichy	87,2	10,0	2,8	»	»	86,0	9,0	»	5,0	»	Médioc. grasse.
Calviae (Dordogne)	77,8	»	»	2,6	19,64	70,0	»	»	3,2	24,7	Très maigre.
Villefranche (Aveyron)	60,9	30,3	8,8	»	»	60,0	26,2	13,8	»	»	id.

On trouvera dans le tableau suivant la composition de quelques calcaires à chaux hydrauliques et celle des produits qu'ils fournissent.

PROVENANCE	CALCAIRES					CHAUX					OBSERVATIONS
	Carbonate de chaux.	Carbonate de magnésie.	Oxyde de fer.	Oxyde de manganèse.	Argile.	Chaux.	Magnésie.	Oxyde de fer.	Oxyde de manganèse.	Argile.	
Saint-Germain. .	87,0	0,5	7,1	»	5,4	83,0	0,4	9,6	»	7,0	Moy. hydraulique.
Chanay (Mâcon).	89,2	3,0	»	»	7,8	84,0	2,5	»	»	13,5	id.
Nîmes	86,0	5,0	»	»	9,0	82,5	4,1	»	»	13,4	Hydraulique.
Metz	78,0	3,0	4,0	traces	15,0	68,3	2,0	5,7	»	24,4	Émin. hydraulique
Senonches. . . .	80,0	1,0	»	»	19,0	70,0	1,0	»	»	29,0	id.

Procédé pratique pour reconnaître le degré d'hydraulicité d'une chaux. — Les tableaux qui précèdent montrent que c'est surtout à la présence de l'argile qu'une chaux doit ses qualités hydrauliques; en se fondant sur cette remarque on a pu préparer artificiellement des mélanges convenables de calcaires et d'argile qui, par leur cuisson, donnent des chaux hydrauliques.

En faisant connaître les quantités d'argile et de magnésie contenues dans une chaux, une analyse permet donc d'apprécier son degré d'hydraulicité. Si on n'a en vue que cette appréciation, un essai très simple permet de l'obtenir : on éteint la chaux à essayer avec très peu d'eau, on la pétrit de manière à en faire une pâte épaisse; la masse s'échauffe par suite de la combinaison avec l'eau, et quand elle est refroidie, on en fait une boule de 5 à 6 centimètres de diamètre qu'on dépose au fond d'un verre dans lequel on la tasse en frappant le fond du verre avec la main. Quand la surface supérieure est devenue sensiblement plane, on la recouvre d'une couche d'eau de manière à remplir le verre au tiers environ, et on note le temps qui s'écoule jusqu'à ce que la matière ait fait prise (1).

Une chaux hydraulique fait prise en 8 ou 10 jours au plus; une chaux très hydraulique le fait du deuxième au sixième jour ; ces déterminations comparatives doivent d'ailleurs être faites dans les mêmes conditions, avec la même eau, prise en même quantité.

Essai des matériaux hydrauliques dans l'eau de mer.— Les chaux et mortiers hydrauliques étant fréquemment employés à la confection d'ouvrages immergés dans la mer, il est indispensable de soumettre ces matériaux à des essais spéciaux, ayant trait non pas seulement à la durée de prise, mais à la résistance que ces matériaux présenteront à l'action des substances dissoutes dans l'eau de mer ; on effectue ces essais avec des dissolutions de

(1) On dit que la chaux a fait prise quand elle supporte sans dépression l'aiguille de Vicat ou tout autre instrument analogue. L'aiguille d'épreuve qu'on emploie aujourd'hui se compose d'une tige en acier terminée par une pointe, limée suivant un plan perpendiculaire à l'axe; elle traverse une masse de laiton à laquelle elle est fixée par une goupille. Le poids de l'appareil doit être tel que la pointe porte une charge de 265 grammes par millimètre carré.

sulfate de soude, des expériences comparatives ayant prouvé que quelques jours ou quelques mois d'immersion dans ces liqueurs produisent les mêmes résultats qu'une ou plusieurs années à la mer. Les matériaux attaqués en moins de dix mois au laboratoire se détruisent insensiblement dans la mer, quand les constructions ne se recouvrent pas d'incrustations.

CASTINE

Les castines sont des calcaires impurs employés comme fondants en métallurgie ; leur composition ne doit varier qu'entre des limites assez resserrées, si l'on veut fondre convenablement les gangues argileuses et siliceuses des minerais traités. Une castine n'a pas besoin d'être analysée d'une manière complète, il suffit généralement d'évaluer la chaux, la magnésie, l'oxyde de fer, le quartz et l'argile, l'eau et la matière bitumineuse qu'elle renferme ; il faut y constater en outre l'absence du sulfate et du phosphate de chaux ainsi que des pyrites, dont la présence en quantité notable altérerait le produit métallique. La pyrite se reconnaît à la loupe ou au microscope, on peut en évaluer la quantité en suivant le procédé que nous avons indiqué (p. 203).

Sulfate de chaux. — Pour déterminer le sulfate de chaux, on traite par l'eau 10 à 15 grammes de calcaire porphyrisé, on décante après avoir laissé en digestion pendant plusieurs jours, on remplace par de l'eau pure et on répète cette opération deux ou trois fois. De cette manière on dissout tout le sulfate de chaux, et dans la liqueur on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. La quantité de sulfate de chaux doit être faible ; nous supposerons que la castine n'en contient que des traces.

Eau, acide carbonique, matières bitumineuses. — On dose l'ensemble de ces trois substances par différence, en pesant un poids déterminé de castine avant et après calcination. Il est en général inutile d'évaluer séparément l'eau et l'acide carbonique qui disparaissent au haut fourneau, mais on a intérêt à connaître approximativement la composition des matières organiques qui y figurent comme combustible. Il faut alors faire un dosage par la méthode ordinaire avec l'oxyde de cuivre en chauffant très fort à la fin de l'opération, de manière à décomposer totalement les carbonates ; l'eau recueillie provient à la fois de l'eau combinée et de la combustion de l'hydrogène de la matière organique ; l'acide carbonique vient des carbonates et de la combustion du charbon. Un dosage de l'acide carbonique des carbonates permettra donc d'évaluer le charbon de la matière bitumineuse. Quant à l'hydrogène, sa détermination n'est qu'approximative à cause de l'incertitude qui règne toujours sur la détermination de l'eau combinée.

Phosphates. — Il n'est pas aussi aisé qu'on pourrait le croire au premier abord, de constater leur absence dans une castine. En effet, ils n'y sont pas uniformément répartis, mais ils y sont disséminés en nodules plus ou moins

volumineux, ce qui est encore le cas le plus favorable, ou bien ils se trouvent concentrés dans des zones qu'il est difficile de distinguer à leur seul aspect, des régions voisines qui n'en renferment pas. Pour ces raisons il est à peu près impossible de prélever un échantillon représentant la teneur moyenne en acide phosphorique. Une détermination quantitative n'a aucun intérêt, et l'on préfère multiplier sur des échantillons puisés en des endroits différents les recherches qualitatives; hors le cas où le minerai contiendrait aussi une certaine proportion de phosphore, la castine devra être rejetée. Nous indiquerons, à propos des phosphates, comment doit se faire la recherche du phosphore (p. 246).

Chaux. — Magnésie. — Oxydes de fer et de manganèse. — On attaque de 3 à 5 grammes du calcaire par de l'acide nitrique étendu, qu'on ajoute graduellement tant qu'il se produit une effervescence. On sépare le résidu insoluble; on évapore à sec, puis on chauffe plus fort, de manière à décomposer complètement les nitrates. En reprenant par une dissolution de nitrate d'ammoniaque, on dissout la chaux et la magnésie, pendant que les oxydes de fer et de manganèse restent insolubles. On sépare la chaux de la magnésie et le fer du manganèse par les méthodes connues.

Quant à la partie insoluble dans l'acide nitrique, elle pourrait renfermer des sulfates alcalino-terreux. Pour s'en assurer, on la fait bouillir avec du carbonate de soude pur et concentré, puis on reprend le résidu par de l'acide chlorhydrique, qui décompose les carbonates de baryte et de strontiane qui ont pu se former. On précipite ces bases par l'acide sulfurique; si la proportion de sulfate formé est notable, il est inutile de continuer l'analyse de la partie argileuse; la castine est impropre à la métallurgie; dans le cas contraire, il conviendra de rechercher la nature du résidu. La loupe pourra souvent fournir des indications précieuses, mais seule l'analyse effectuée comme pour les silicates, quand on aura affaire à un mélange d'argile et de quartz, permettra de savoir dans quelle proportion sont mélangées ces deux substances.

COMPOSITION DE DEUX CASTINES

	I	II
Chaux	51,84	54,33
Magnésie	1,85	1,24
Alumine	0,70	0,01
Acide carbonique	41,60	44,05
Acide sulfurique	traces	»
Acide phosphorique	0,10	traces
Peroxyde de fer	0,57	»
Protoxyde de fer	0,05	0,54
Silice	2,70	0,13
Bitume	»	0,03

MARNES

L'analyse complète d'une marne peut se faire par la méthode générale que nous avons donnée (p. 203); mais on l'entreprend rarement. Une marne est d'autant plus utile qu'elle renferme davantage d'argile et qu'elle se délite plus facilement sous les influences atmosphériques; mais cette propriété essentielle de se déliter facilement est quelquefois indépendante de la composition chimique; il en résulte que l'analyse ne suffit pas pour déterminer si un calcaire se comportera comme une véritable marne, et c'est à des essais faits en grand qu'il faut avoir recours pour constater si cette propriété précieuse est présentée d'une façon suffisante par le calcaire qu'on étudie. Néanmoins, comme la présence d'une quantité considérable d'argile donne en général à un calcaire les propriétés d'une marne, on devra doser cette argile. De plus, comme il s'agit d'un amendement, on ne devra pas négliger la recherche d'éléments utiles, tels que les alcalis, le sulfate de chaux, les phosphates, les matières organiques, etc...

Argile. — On attaque 3 grammes de la marne par l'acide azotique, on évapore à sec et on reprend par de l'eau et un peu d'acide nitrique. Dans la liqueur on dose l'alumine, la chaux, la magnésie et l'oxyde de fer, tandis que le résidu insoluble est calciné, pesé et traité par une dissolution faible de potasse; ce que ce réactif laisse inattaqué est lavé à l'eau bouillante, calciné et pesé. La différence de poids des deux résidus représente la silice de l'argile qui a été attaquée par les actions successives de l'acide et de l'alcali, et le nombre ainsi obtenu peut servir à comparer entre elles des marnes de diverses provenances.

Sulfate de chaux. — Les marnes en contiennent en général fort peu, aussi faut-il opérer pour en constater la présence sur 40 à 50 grammes de matière finement pulvérisée qu'on épuise par l'eau; on dose l'acide sulfurique dans la liqueur, en le précipitant par le chlorure de baryum. Le traitement ne doit être fait qu'après avoir calciné la marne de manière à empêcher, autant que possible, la formation de liqueurs troubles refusant de déposer l'argile retenue en suspension; mais la calcination rend plus difficile la dissolution de sulfate de chaux, en sorte qu'il faut prolonger la digestion de la matière avec l'eau.

Alcalis. — Leur détermination, qui est délicate, peut immédiatement se séparer en deux parties : 1° recherche des alcalis solubles dans l'eau et par suite immédiatement utilisables; 2° alcalis solubles dans les acides, dont la quantité pourra faire prévoir, malgré la différence d'action des acides et les diverses réactions lentes qui ont lieu dans le sol, la quantité d'alcalis susceptible d'être cédée lentement.

1° *Alcalis solubles dans l'eau.* — La séparation des alcalis solubles ne présente aucune difficulté. Il faut toutefois se débarrasser préalablement, dans la dissolution, de l'acide sulfurique et de la chaux.

2° *Alcalis solubles dans les acides.* — On traite 4 ou 5 grammes de la matière insoluble dans l'eau, par l'acide nitrique, on évapore à sec, et on reprend de nouveau par l'acide nitrique étendu ; on traite par l'ammoniaque, pour précipiter l'oxyde de fer et l'alumine, puis par l'oxalate d'ammoniaque et l'ammoniaque pour précipiter la chaux ; enfin on élimine la magnésie, et dans la liqueur on transforme finalement les alcalis en carbonates, qu'on calcine et qu'on pèse.

Phosphates. — Les phosphates sont aussi en quantité très faible. Pour les doser on opère sur 20 grammes de marne qu'on traite dans un ballon par de l'acide nitrique, mais afin de diminuer l'intensité de la réaction et de dissoudre les nitrates, on ajoute d'abord 50 centimètres cubes d'eau, puis l'acide par petites portions. Quand toute effervescence a cessé, on fait bouillir pour chasser l'acide carbonique, on transvase la liqueur dans une capsule où on l'évapore à sec à 100 degrés. On ajoute alors 20 centimètres cubes d'eau et autant d'acide azotique, on laisse digérer pendant 10 minutes à la même température, on filtre, on lave le résidu avec de l'eau de manière à obtenir en tout 50 à 60 centimètres cubes de liquide, auquel on ajoute 20 centimètres cubes de liqueur nitro-molybdique (1) ; on fait bouillir pendant quelques minutes, on filtre pour séparer le phospho-molybdate, et on le lave avec de l'eau renfermant un centième d'acide nitrique. On précipite ainsi l'acide phosphorique sans être gêné par les autres corps que la liqueur peut tenir en dissolution. Pour terminer le dosage, on dissout le phospho-molybdate dans le moins d'ammoniaque possible, et dans la liqueur on précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien qu'on traite comme nous avons eu maintes fois l'occasion de le dire.

Matières organiques. — Elles peuvent renfermer de l'azote ; une détermination qualitative de ces matières suffit en général.

POUZZOLANES

Les pouzzolanes sont des matières argileuses, naturelles ou artificielles, d'origine volcanique dans le premier cas, qui ont la propriété de faire, par leur mélange avec la chaux, les mortiers hydrauliques ; elles sont d'autant meilleures qu'elles absorbent plus facilement la chaux contenue dans de l'eau de chaux ; de là, pour leur titrage, un procédé facile dû à M. Mangon.

Titrage des pouzzolanes. — La dissolution de chaux qu'on emploie est faite non pas dans de l'eau pure, mais dans de l'eau sucrée, qui en dissout bien davantage ; elle est titrée au moyen d'une liqueur normale d'acide sulfurique préparée comme nous l'indiquerons à l'analyse volumétrique (p. 430).

Pour avoir le titre d'une pouzzolane, on ajoute à un volume connu (50 cen-

(1) Elle s'obtient en dissolvant 150 grammes de molybdate d'ammoniaque dans un litre d'eau et versant dans la solution un litre d'acide nitrique pur du commerce.

timètres cubes) de liqueur de chaux, 1 gramme de substance finement pulvérisée, le tout étant placé dans un flacon bouché; on laisse en digestion pendant plusieurs heures en agitant de temps à autre, de façon telle que la pouzzolane s'empare de toute la chaux qu'elle peut prendre. Finalement, on laisse déposer, on décante un certain volume, 40 centimètres cubes par exemple, de liquide clair, et on titre la quantité de chaux qui y reste; on rapporte le résultat au volume total employé primitivement; en le comparant avec la quantité de chaux contenue dans la liqueur employée, on a celle qui a disparu; le nombre ainsi obtenu représente le titre de la pouzzolane.

PIERRES DE CONSTRUCTION

On les essaie au point de vue de la résistance qu'elles présentent à l'écrasement et aux effets de la gelée.

Une pierre gélive est une pierre qui s'imbibe facilement d'eau et qui éclate par la gelée, à cause de l'accroissement de volume que l'eau éprouve en se solidifiant. Suivant que la porosité est plus ou moins considérable, que l'exposition à l'eau a duré plus ou moins longtemps, que le froid qui détermine la congélation est plus subit, la pierre éprouve des altérations très variables, depuis un effritement superficiel, ce qui est le cas le plus général, jusqu'à la rupture de blocs énormes. Il est donc très important de pouvoir déterminer à l'avance si une pierre est gélive ou non; on y arrive sans recourir à la congélation de l'eau, en imbibant la pierre avec une dissolution bouillante de sulfate de soude qui la pénétrera à peu près comme l'eau et qui en se solidifiant produira un effet tout à fait comparable, en la faisant éclater si elle est gélive.

Essai d'une pierre, tendant à reconnaître si elle est gélive ou non. — « On choisit un certain nombre d'échantillons de la pierre à essayer, différents par la couleur, le grain et l'aspect, et on les taille en cubes de 5 à 6 centimètres de côté, à surfaces nettes et à arêtes vives. D'autre part, on prépare une dissolution de sulfate de soude saturée à froid, puis on la chauffe dans une capsule de porcelaine. Quand elle bout, on y plonge les cubes entièrement, sans qu'ils se touchent, et l'on continue à faire bouillir pendant une demi-heure environ. On ne doit pas prolonger l'ébullition davantage, car on dépasserait les effets de la gelée. On retire les cubes que l'on suspend par des fils à une barre horizontale, et sous chacun d'eux on place un vase plein de la dissolution dans laquelle ils ont bouilli, et qui a été décantée pour la rendre claire. Au bout de 24 heures les pierres sont recouvertes d'une efflorescence d'aiguilles de sulfate de soude : on les plonge dans la dissolution placée au-dessus d'elles pour faire tomber ces aiguilles, on les suspend de nouveau, et on recommence plusieurs fois cette opération. Si la pierre n'est pas gélive, les efflorescences salines n'entraînent rien avec elles; dans le cas contraire, elles détachent des fragments de pierre que l'on retrouve au fond des vases, et le cube perd ses arêtes vives et ses angles. L'essai dure cinq jours à partir du moment où les aiguilles salines apparaissent pour la première fois sur la pierre.

« Il est très important d'employer une dissolution de sulfate de soude saturée à froid, et d'arrêter l'essai après le cinquième jour. L'expérience a établi en effet que des pierres non gélives peuvent se déliter quand on les soumet pendant un plus long temps à l'action du sel et surtout quand on emploie une dissolution de sulfate saturée à chaud. La pierre la plus gélive sera celle qui, dans le même temps, aura abandonné le plus d'éclats, les pierres que l'on compare entre elles étant soumises toutes à l'action de la même liqueur.

« Le même mode d'essai est applicable à l'examen des marbres, des mortiers, des poteries, des briques, etc... En particulier, il permet de reconnaître parmi ces dernières celles qui, étant imparfaitement cuites, sont sujettes à se réduire progressivement en poudre par l'action de la gelée, quelle que soit d'ailleurs la nature de la terre qui les constitue (1). »

CIMENTS

On donne le nom de ciments à des chaux très hydrauliques. On les divise en ciments à prise lente ou ciments de Portland, capables de durcir en quelques heures, et en ciments à prise rapide ou ciments romains, dont la prise a lieu au bout de 15 à 20 minutes.

Dans un ciment on dose habituellement la silice combinée, la silice non combinée, les matières insolubles dans les acides, l'alumine, l'oxyde de fer, la chaux totale, la chaux caustique, la magnésie, le sulfate de chaux et l'acide carbonique.

Silice combinée et silice non combinée. — On attaque 2 grammes de ciment réduit en poudre fine, par de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, et on évapore à sec; le résidu est repris par de l'acide chlorhydrique, la liqueur étendue d'eau, puis filtrée après avoir été portée à l'ébullition. On sépare ainsi la silice totale que l'on calcine et que l'on pèse.

Pour doser séparément la silice non combinée et la silice combinée, on attaque le mélange par une lessive concentrée et bouillante de potasse qui dissout la dernière seulement. On filtre, on lave le résidu insoluble, on le calcine et on le pèse; on a ainsi le poids de silice non combinée et de matières insolubles dans l'acide chlorhydrique; la différence des deux pesées donne celui de la silice combinée.

Dans la liqueur filtrée séparée de la silice et des autres matières insolubles dans les acides, on dose la chaux, la magnésie, etc., comme nous l'avons indiqué.

Dosage de la chaux libre. — On peut faire le dosage de la chaux libre en utilisant un autre réactif que le nitrate d'ammoniaque. On se sert alors d'une dissolution aqueuse de sucre au cinquième, qui dissout la chaux.

On introduit dans un flacon 2 grammes de ciment en poudre fine et on ajoute la dissolution aqueuse de sucre. On bouche le flacon et on laisse en

(1) A. Ditte. *Traité élémentaire d'analyse qualitative des matières minérales.* Dunod, in-8. 1879.

contact pendant quelques heures, en agitant de temps à autre pour faciliter la dissolution. La partie insoluble est déposée sur un filtre, où on la lave avec de l'eau sucrée jusqu'à ce que le liquide qui filtre, essayé à l'oxalate d'ammoniaque, ne le trouble plus; la chaux est ensuite précipitée dans la liqueur sucrée par l'oxalate d'ammoniaque.

Les autres éléments, sulfate de chaux, acide carbonique, etc., se dosent par les méthodes ordinaires.

DOLOMIE

La dolomie est un carbonate double de magnésie et de chaux, très répandu dans certaines contrées, et employé aujourd'hui en grande quantité à la confection de matériaux réfractaires pour les fours industriels de toutes sortes. Les dolomies renferment fréquemment des carbonates de fer ou de manganèse, de l'argile, et quelquefois des matières bitumineuses.

Acide carbonique et eau. — On les dose ensemble en calcinant au rouge 5 grammes de dolomie réduite en poudre. La perte de poids représenterait exactement l'eau et l'acide carbonique si la substance ne renfermait ni bitume, ni carbonates de fer et de manganèse; mais les protoxydes de ces métaux étant peroxydés par la calcination à l'air, on n'obtient qu'un résultat approximatif.

Oxydes. — On traite 5 grammes de dolomie porphyrisée par de l'acide chlorhydrique étendu, qui dissout la chaux, la magnésie, les oxydes de fer de manganèse et d'aluminium. On filtre pour séparer la gangue insoluble, et on reçoit la liqueur dans un matras à fond plat où on la neutralise progressivement par du carbonate d'ammoniaque, jusqu'à ce que la dernière goutte de liquide ajoutée donne un léger dépôt. On fait bouillir pour précipiter les oxydes de fer, de manganèse et l'alumine. On lave le précipité, on le calcine et on le pèse.

Pour déterminer l'alumine, on place le résidu de la calcination dans une nacelle, et on l'attaque par le procédé de Deville, c'est-à dire successivement par l'hydrogène et l'acide chlorhydrique qui éliminent le fer et le manganèse à l'état de chlorures, puis on pèse l'alumine blanche obtenue. On cherche rarement à séparer le fer et le manganèse.

Quant à la chaux et à la magnésie, on les dose successivement dans la liqueur de laquelle on a séparé les oxydes précédents, en la traitant successivement par l'oxalate d'ammoniaque et le phosphate de soude; mais pour effectuer le second dosage, il faut avoir soin d'éliminer préalablement les sels ammoniacaux.

Pour le faire on évapore à sec au bain de sable la liqueur magnésienne, et le résidu est calciné au rouge sombre, ce qui élimine totalement les sels ammoniacaux; on reprend par l'acide chlorhydrique étendu qui dissout tout, si, comme nous l'avons supposé, on s'est préalablement débarrassé du fer et de l'alumine. Si, l'analyse ayant seulement pour but d'évaluer la teneur en chaux et en ma-

gnésie, cette séparation n'avait pas été préalablement effectuée, on pourrait avoir, en reprenant par l'acide chlorhydrique, un résidu difficile à dissoudre; dans ce cas on le sépare en filtrant, on ajoute à la liqueur un peu d'acide citrique pour maintenir dissous le fer et l'alumine, et enfin, à l'aide de phosphate de soude, on précipite la magnésie seulement.

COMPOSITION DE QUELQUES DOLOMIES

	BOURBONNE-LES-BAINS	VAUGNEY (Haute-Saône).	DOLOMIE PURE
	—	—	—
Chaux	30,00	32,40	30,40
Magnésie	22,40	14,55	21,70
Oxydes de fer et de manganèse	»	2,40	»
Quartz et argile	»	4,00	»
Eau et acide carbonique	47,00	46,20	47,80
	99,40	99,55	100,00

CHAPITRE X

SULFATES

SULFATE DE SOUDE

On le préparait autrefois en quantités énormes pour la fabrication de la soude artificielle. Bien que le procédé à l'ammoniaque paraisse devoir remplacer le procédé Leblanc, les quantités considérables d'acide chlorhydrique que l'industrie emploie seront vraisemblablement encore longtemps obtenues par ce procédé.

Outre de l'eau de cristallisation, le sulfate de soude industriel renferme fréquemment de l'acide sulfurique libre, du sel marin, des sulfates de chaux, de magnésie, d'alumine et même de fer, enfin quelquefois des matières insolubles, silice, etc.

Acide sulfurique. — 1° *Acide total.* — On dissout 2 grammes de sulfate dans l'eau, on filtre pour séparer les matières insolubles et on lave bien le filtre. Dans la liqueur on ajoute de l'acide chlorhydrique et du chlorure de baryum; on fait bouillir pour rassembler le sulfate de baryte qu'on dépose sur un filtre et qu'on pèse après dessiccation et calcination.

2° *Acide libre.* — Il faut opérer sur un poids assez considérable de sulfate (15 à 20 grammes) qu'on dissout dans l'eau et dans la liqueur, on détermine l'acide libre par un essai acidimétrique (p. 430).

Eau. — Le dosage de l'eau demande de grandes précautions en raison de la rapidité avec laquelle le sel s'effleurit à l'air, en sorte qu'il est impossible de songer à se débarrasser de l'eau hygroscopique par une dessiccation préalable. On pèse donc rapidement 10 grammes de sulfate de soude dans une capsule de platine tarée, on imbibe les cristaux avec du carbonate d'ammoniaque et on calcine; la perte de poids représente l'eau et l'acide libre. Comme on connaît ce dernier, on a l'eau par différence.

Fer et alumine. — On dissout un certain poids de sulfate dans l'eau et on filtre; on peroxyde le fer de la dissolution, puis à l'aide de carbonate d'ammoniaque on précipite le fer et l'alumine. On sépare, on lave et on sèche, puis

après avoir pesé le mélange on le traite par la méthode de Deville, c'est-à-dire successivement par l'hydrogène et par l'acide chlorhydrique qui laissent l'alumine pure.

Silice. — On dissout, après calcination, 10 grammes de sulfate dans de l'acide chlorhydrique étendu, on décante sur un filtre, on traite de nouveau par l'acide chlorhydrique; le résidu, calciné et pesé, donne le poids de la silice et de l'alumine. Comme on connaît déjà le poids de cette dernière, on en déduit la silice en le retranchant de celui de ce mélange.

Chaux. — On la dose dans la liqueur de laquelle on a séparé le fer et l'alumine, au moyen de l'oxalate d'ammoniaque.

Magnésie. — On évapore à sec la liqueur exempte de chaux, on reprend par l'eau de manière à avoir 100 centimètres cubes au plus de liquide. On traite alors par le phosphate de soude et on laisse reposer 12 heures avant de recueillir le phosphate ammoniaco-magnésien.

Sel marin. — On dose le chlore dans une des liqueurs précédentes à l'état de chlorure d'argent. On convertit ensuite par le calcul le chlore trouvé en sel marin, et le sulfate de soude se dose par différence.

Voici, d'après M. Naville, la composition de quelques sulfates de soude :

COMPOSITION	SAINT-GOBAIN			PLAN D'AREN
	ORDINAIRE POUR SOUDE	POUR SOUDE ET VERRERIE	POUR GLACES	POUR SOUDE
Sulfate de soude	92,83	96,48	97,600	93,107
— de chaux	0,97	0,67	1,106	1,218
— de magnésie	»	»	»	0,656
— d'alumine	0,31	0,12	0,555	0,330
— de fer	0,66	0,29	0,088	0,510
Sel marin	1,89	1,11	0,171	1,750
Acide libre	1,42	0,81	0,187	1,000
Humidité	1,32	0,66	0,360	0,810
Insoluble	0,57	0,10	0,130	0,420
Total	99,97	100,24	100,197	99,801

SULFATE D'AMMONIAQUE

C'est un des engrais azotés les plus employés, et on se borne toujours à y doser l'ammoniaque.

Ammoniaque. — Le principe de la méthode suivie, et qui est d'une application générale pour le dosage de l'ammoniaque, consiste à la déplacer de ses combinaisons par une base fixe, chaux ou magnésie, et à la recevoir dans

une liqueur acide titrée dont on évalue à nouveau le titre après que l'ammoniaque a été entièrement absorbée.

Le dosage s'effectue au moyen d'un appareil (fig. 37) dû à Boussingault; on supprime généralement les enveloppes en caoutchouc représentées sur la figure en choisissant avec soin les bouchons dont on fait usage.

On dissout 25 grammes du sulfate à essayer de manière à avoir 1 litre de liqueur. D'autre part, on introduit dans le ballon 4 à 5 grammes de chaux ou de magnésie récemment calcinée et 200 centimètres cubes d'eau; on ferme le

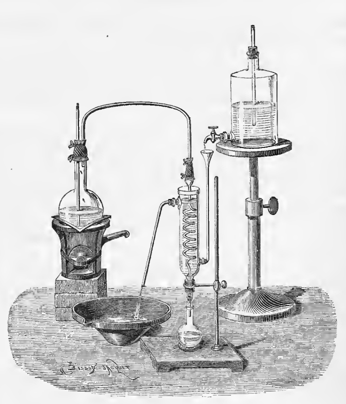


Fig. 37.

ballon, puis, à l'extrémité ouverte du serpentin, on place un matras à fond plat contenant un volume connu d'acide titré, coloré par une goutte de tournesol, en faisant en sorte que le tube plonge de 4 à 5 millimètres dans l'acide titré.

On introduit alors dans le ballon 20 centimètres cubes de la dissolution de sulfate par le tube qui y plonge, et on lave celui-ci à plusieurs reprises avec un peu d'eau bien exempte d'ammoniaque.

L'appareil étant ainsi disposé, et l'eau circulant dans le réfrigérant, on chauffe graduellement jusqu'à l'ébullition; l'ammoniaque se dégage alors, passe dans la liqueur acide, et on continue de faire bouillir jusqu'à ce qu'il ait distillé

environ 100 centimètres cubes de liquide, c'est-à-dire à peu près les deux tiers du contenu du ballon ; Boussingault a montré qu'à ce moment la totalité de l'ammoniaque a disparu. On supprime alors le feu, en même temps que la communication entre le serpentin et le reste de l'appareil, puis le matras étant légèrement incliné, l'extrémité du serpentin sort du liquide, et il est facile de la laver à la pissette. On retire alors complètement le matras et on termine l'analyse en prenant le titre de la liqueur acide ; cette opération, comme la préparation de la liqueur normale, seront décrites à propos de l'analyse volumétrique (p. 430).

Remarque. Certains sulfates d'ammoniaque d'origine anglaise contiennent du sulfocyanate d'ammoniaque; comme ce sel est vénéneux, on devra s'assurer de son absence dans les sulfates utilisés comme engrais; on le fera facilement en ajoutant à la dissolution quelques gouttes de perchlorure de fer qui donneront la coloration rouge caractéristique des sulfocyanates, dans le cas où le sulfate en contiendrait même une trace.

SULFATE DE CHAUX — GYPSE — PLATRE

La pierre à plâtre et les produits qui en dérivent contiennent fréquemment, outre une notable proportion d'eau hygrométrique, du sable, des silicates de fer et d'alumine, de la potasse et de la soude en quantités très faibles, du carbonate de chaux, de la magnésie en plus notable proportion, enfin des sulfates de baryte et de strontiane.

Eau hygrométrique. — On la détermine par dessiccation à 100 degrés jusqu'à ce que la substance conserve un poids constant.

Sulfate de chaux. — On introduit avec de l'eau, dans une fiole de 3 litres de capacité, 2 grammes de substance porphyrisée, on laisse en contact pendant plusieurs jours en agitant de temps à autre, de manière à faciliter la dissolution du sulfate de chaux ; on décante la liqueur claire, et on la remplace par de l'eau qu'on laisse digérer avec le résidu insoluble avant de la décanter, afin d'enlever ainsi les dernières traces de matière soluble. Les eaux de lavage étant réunies et leur volume mesuré, on en prélève 5 centimètres cubes sur lesquels on fait un dosage d'acide sulfurique par l'eau de baryte, qui donnera le poids du sulfate de chaux dissous.

On pourrait aussi le déterminer en évaporant à sec, calcinant au rouge et pesant le sulfate de chaux anhydre obtenu ; mais le résultat ne serait exact que dans le cas où la dissolution ne contiendrait pas d'autre substance. En effectuant le dosage par les deux procédés, on constatera s'il y avait ou non d'autres parties solubles dans l'échantillon.

Quant au résidu insoluble, il est lavé à l'eau froide sur le filtre, puis séché.

Alcalis. — Pour les rechercher, il faut opérer sur 10 à 20 grammes de matière qu'on dissout dans de l'eau chargée d'acide azotique ; on ajoute de

l'ammoniaque, puis de l'oxalate d'ammoniaque, afin d'éliminer les oxydes terreux et métalliques; on se débarrasse de l'acide sulfurique au moyen d'eau de baryte, et on précipite l'excès de cette base par un courant d'acide carbonique, enfin on filtre la liqueur et on l'évapore doucement à sec.

Le résidu salin que l'on obtient ainsi est placé dans une petite capsule de porcelaine recouverte d'un entonnoir et chauffé lentement. Le nitrate d'ammoniaque se décompose, une partie de l'oxalate en fait autant, pendant que l'autre se volatilise; il reste alors des nitrates de magnésie, de potasse et de soude et quelquefois des traces de manganèse. On ajoute un peu d'eau et d'acide oxalique avec une trace d'acide tartrique pur, puis on évapore à sec; il se dégage des vapeurs d'acide nitrique, et dans l'intérieur de la capsule se déposent quelques cristaux d'acide oxalique volatilisé; de cette manière, les nitrates sont transformés en oxalates, et ceux-ci à leur tour sont changés en carbonates, en portant au rouge la capsule recouverte de son entonnoir; l'oxyde de carbone qui se produit dans cette décomposition suffit à réduire les traces de nitrates qui auraient pu échapper à la réaction précédente. Des carbonates obtenus, les uns sont solubles, les autres insolubles; en reprenant par l'eau, on sépare ceux de potasse et de soude, et la liqueur obtenue, évaporée en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, donne les alcalis à l'état de chlorures, celui de sodium, facile à reconnaître quand il est en excès, puisqu'il est toujours en cubes nets. La séparation de la potasse et de la soude s'effectue d'ailleurs comme à l'ordinaire.

Remarque. Il arrive parfois que la liqueur nitrique primitive évaporée à sec, laisse, quand on reprend par l'eau, un résidu insoluble : celui-ci est constitué par de la silice.

Partie insoluble. — Le résidu resté sur le filtre contient le sable, l'argile, l'oxyde de fer, le carbonate de chaux et parfois des sulfates de baryte et de strontiane. On le détache aussi bien que possible du filtre, on brûle celui-ci à part, et on ajoute les cendres à la substance principale, puis le tout est traité par de l'acide chlorhydrique étendu, de manière à dissoudre le fer et la chaux. Si le résidu ne renfermait pas d'argile, ou si celle-ci était inattaquable par l'acide chlorhydrique, l'opération serait simple, mais il arrive fréquemment qu'un acide, même étendu, l'attaque en partie ; des flocons de silice nagent alors dans la liqueur et s'attachent aux parois du vase et la filtration s'effectue péniblement. Il convient alors de recommencer toutes les opérations depuis le traitement par l'eau, en effectuant l'attaque par l'acide nitrique, évaporant à sec, et reprenant de nouveau par l'acide nitrique étendu. Nous supposerons successivement que les deux cas se présentent.

1° La liqueur chlorhydrique contient seulement le fer et la chaux: on en précipite l'oxyde de fer par l'ammoniaque, on le dépose sur un filtre, on le lave, puis finalement on le redissout sur le filtre en arrosant celui-ci avec de l'eau chargée d'acide chlorhydrique ; en reprécipitant ensuite par l'ammoniaque, on débarrasse l'oxyde de fer de la petite quantité de chaux qu'il avait entraînée lors de la première précipitation; finalement, on le sèche, on calcine et on pèse.

Quant à la chaux contenue dans la liqueur, on la précipite par l'oxalate d'ammoniaque. L'oxalate de chaux est, après ébullition, jeté sur un filtre, lavé, séché, puis calciné et pesé à l'état de carbonate ou mieux de chaux vive.

2° Si l'on a dû employer l'acide nitrique, la liqueur renferme du nitrate d'alumine. On l'évapore à sec et on calcine le résidu à 180 degrés, de manière à détruire les nitrates d'alumine et de fer, puis on le traite par une dissolution chaude et saturée de nitrate d'ammoniaque dans laquelle l'alumine et l'oxyde de fer sont insolubles. On les séparera ensuite par la méthode de Deville (p. 272).

Le résidu insoluble dans les acides se compose en majeure partie de sable quartzeux, et ce n'est qu'exceptionnellement qu'on y recherchera la baryte et la strontiane. Ces substances étant irrégulièrement réparties dans les bancs de pierre à plâtre, leur présence dans un échantillon déterminé ne saurait fournir aucun renseignement utile.

ANALYSES DE PIERRES A PLATRE DU BASSIN DE PARIS

	PIERRE A PLATRE		
	I	II	GYPSE PUR
Chaux	33.38	29,39	32,55
Acide sulfurique	41,16	41,00	46,51
Eau	21,00	18,74	20,95
Carbonate de chaux	»	7,63	»
Sable, etc.	4,10	3,21	»
	99,64	100,17	100,00

Essai des qualités plastiques des plâtres. — Les qualités des plâtres dépendent surtout de la quantité d'eau nécessaire pour les gâcher au degré de consistance habituelle : les meilleurs sont ceux qui, à poids égal, en exigent le moins. La variabilité du temps de prise empêcherait de déterminer les qualités plastiques d'un plâtre, définies comme nous venons de le faire ; mais l'expérience a montré que les meilleurs plâtres sont aussi ceux qui peuvent absorber et solidifier la plus grande quantité d'eau, quand on les délaie plusieurs fois successivement avec ce liquide, jusqu'à ce que la dernière addition d'eau ne laisse plus faire qu'une prise à peine suffisante pour qu'on puisse incliner le vase sans faire écouler la masse. Cette propriété permet de comparer les plâtres de différentes provenances

CHAPITRE XI

NITRATES

DOSAGE DE L'ACIDE NITRIQUE

Méthode de M. Schlœsing. — Nous avons indiqué plus haut (p. 174) le procédé dû à M. Schlœsing, qui permet le dosage rigoureux de l'acide nitrique dans les conditions les plus diverses, et particulièrement en présence des matières organiques. Cette méthode laisse bien loin derrière elle toutes celles qui avaient été proposées auparavant, mais elle exige l'emploi d'appareils assez fragiles; on peut lui substituer avantageusement dans la plupart des cas une autre méthode plus expéditive et encore très exacte, particulièrement lorsqu'il s'agit des essais de nitrates de soude et de potasse.

Elle consiste encore, en principe, à transformer intégralement l'acide nitrique des nitrates en bioxyde d'azote en présence d'une dissolution chlorhydrique de protochlorure de fer. Mais, au lieu de changer ensuite le bioxyde produit en acide nitrique au moyen de l'oxygène, comme dans la méthode rigoureuse, on évalue le volume du bioyde, ou mieux, on le compare à celui qu'aurait fourni dans des conditions identiques un poids connu de nitrate pur. On évite ainsi du même coup toutes les corrections que nécessite la mesure d'un volume gazeux, toutes les incertitudes que produiraient la présence des gaz dissous dans l'eau de la cuve soit en se mélangeant avec le bioxyde, soit en réagissant sur lui, ainsi que la solubilité du gaz à mesurer. Cette méthode, d'une application beaucoup plus simple que la méthode générale, donne des résultats dont la précision est très suffisante, même dans les recherches de science pure, comme cela a d'ailleurs été établi par de nombreux essais.

D'après ce qu'on vient de dire, on comprend que le poids de substance à employer soit indifférent; la seule condition à remplir, c'est d'opérer sur la même quantité de matière pure et de matière à essayer; 300 à 400 milligrammes de nitrates fournissent une centaine de centimètres cubes de bioxyde d'azote, volume parfaitement suffisant.

On obtiendra rapidement, et avec toute l'exactitude désirable, la quantité voulue de nitrate, en préparant des liqueurs telles que 5 centimètres cubes en contiennent 3 à 400 milligrammes.

101 grammes de nitrate de potasse en donnent 30 de bioxyde.
1 — — — $\frac{30}{101}$ —

Comme 1 litre de bioxyde pèse $1^{g},35$, 1 gramme de nitrate de potasse donnera donc un volume égal à :

$$\frac{30}{101 \times 1{,}36} = 0^{l},220,$$

le tout étant mesuré à zéro ou 231 centimètres cubes si la mesure se fait à 20 degrés. Pour avoir seulement 100 centimètres cubes dans les mêmes conditions, c'est donc

$$\frac{1}{2{,}31} = 0^{g},433$$

qu'il faut prendre, et si l'on veut que ce poids de matière soit contenu dans 5 centimètres cubes, on voit que la liqueur s'obtiendra en dissolvant dans 1 litre d'eau 80 grammes environ de nitrate de potasse, ou 66 grammes de nitrate de soude. On prépare donc deux liqueurs à ce titre, l'une avec la matière à essayer, l'autre en faisant usage de nitrate pur et parfaitement sec, condition qu'on réalise facilement en le fondant. Quant à la dissolution de protochlorure de fer, elle est la même que celle dont nous avons indiqué la préparation (p. 176).

L'appareil employé (fig. 38) se compose essentiellement d'un ballon de 200 centimètres cubes environ, muni d'un bouchon de caoutchouc percé de deux trous. Dans l'un d'eux passe un tube capillaire de 30 centimètres de longueur, dont une des extrémités arrive à 2 centimètres au-dessus du fond du ballon ; tandis que l'autre est reliée par un caoutchouc à un entonnoir maintenu dans un support ; on ne fait pas porter l'une contre l'autre l'extrémité du tube et la douille de l'entonnoir, mais on s'arrange de telle sorte qu'il y ait entre elles une distance de 2 à 3 centimètres, et l'on place une pince sur cette partie du caoutchouc. L'autre trou du bouchon porte un tube de dégagement recourbé comme le montre la figure, et qui peut être relié par un caoutchouc à un autre tube dont la plus grande partie (20 à 30 centimètres) s'applique sur le fond horizontal d'une cuve à eau, pour venir finalement se terminer au centre d'un têt à gaz sur lequel on placera l'éprouvette destinée à recueillir le bioxyde d'azote. Cette grande longueur donnée au tube de dégagement a pour but de faciliter la condensation de la vapeur d'eau et de l'acide chlorhydrique qui se dégagent du ballon pendant le dosage; il est même bon, si on a un grand nombre de déterminations à effectuer successivement, d'établir une circulation d'eau froide dans la cuve, dont on maintient alors le niveau constant au moyen d'un trop-plein, l'écoulement de l'eau étant d'ailleurs dirigé de telle sorte que l'acide condensé ne pénètre pas dans la cuve proprement dite, c'est-à-dire que le tube abducteur allant de la partie antérieure à la partie postérieure de la cuve, l'eau doit arriver au contraire par la partie postérieure pour s'écouler par la partie antérieure.

Quant à la mesure des volumes gazeux, elle se fait dans des éprouvettes

graduées de 100 centimètres cubes. Pour effectuer les lectures, il faut amener le niveau du liquide à leur intérieur à être le même qu'au dehors; en outre, il faut tenir l'éprouvette verticale en lui assurant une certaine stabilité; on satisfait très suffisamment à ces deux conditions en déposant l'éprouvette à un étage convenable sur le fond de la cuve qui, comme le montre la coupe de la figure 38, est disposé en escalier, de sorte qu'il est toujours pratiquement possible de placer le pied de l'éprouvette sur une marche convenable pour obtenir l'égalité de niveau; quant à la stabilité, elle est assurée en pinçant l'éprouvette entre deux fils de fer parallèles placés au-dessus de la cuve et à une distance l'un de l'autre un peu inférieure au diamètre de l'éprouvette.

Pour faire un dosage au moyen de cet appareil, on introduit dans le ballon

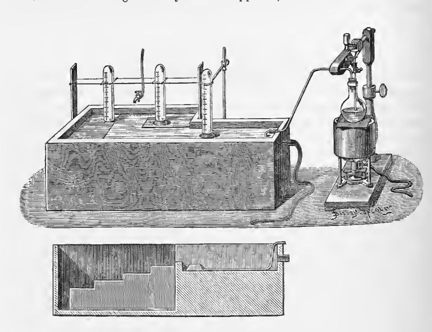


Fig. 38.

40 centimètres cubes de solution de protochlorure de fer, puis le bouchon étant mis en place, on verse par l'entonnoir un volume égal d'acide chlorhydrique qu'on fait ensuite pénétrer dans le ballon en desserrant la pince; de cette manière la douille de l'entonnoir et le tube capillaire qui lui fait suite sont purgés d'air: condition indispensable à réaliser. Le tube de dégagement étant ajusté, mais non l'éprouvette, on expulse l'air de l'appareil par une ébullition qui doit durer de 5 à 6 minutes, puis on met l'éprouvette en place, et on verse les 5 centimètres cubes de liqueur nitrique dans l'entonnoir, d'où, en desserrant lentement la pince, on la fait passer dans le ballon. C'est pour obtenir une action lente et ne pas interrompre l'ébullition, qu'on a eu la précaution de prendre capillaire le tube d'écoulement.

Afin de ne perdre aucune partie du liquide à faire tomber dans le ballon,

on rince l'entonnoir à deux reprises avec environ 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, en ayant bien soin d'ajouter le nouveau liquide avant que l'autre ait complètement disparu, pour éviter toute rentrée d'air.

En général, l'opération est terminée 2 à 3 minutes après l'introduction de la dernière portion d'acide ; aucune bulle de gaz ne passe plus alors dans l'éprouvette, et on s'assure qu'aucune bulle n'est restée adhérente à la partie horizontale du tube abducteur, que l'on a prise étroite précisément pour éviter autant que possible cet inconvénient. Il suffit alors d'enlever l'éprouvette pour la remplacer par une autre si on a d'autres dosages à effectuer, en se gardant bien dans ce cas d'interrompre l'ébullition.

NITRATE DE SOUDE

Impuretés. — La majeure partie du nitrate de soude employé aujourd'hui en agriculture provient du désert d'Atacama, près de Taracapa, sur les frontières du Chili et du Pérou. Il renferme comme impuretés du chlore et de l'iode, le premier sous la forme de chlorures, le second à l'état de mélange d'iodate de soude et d'iodure de sodium ; puis des sulfates de potasse et de soude, des nitrates de potasse et de magnésie, dont l'ensemble ne doit pas dépasser 7 centièmes de la masse totale. Enfin le nitrate de soude, attirant l'humidité de l'air, contient toujours une notable quantité d'eau qu'on détermine par une dessiccation effectuée sur 5 à 10 grammes de l'échantillon, préalablement réduit en poudre, séché à l'air, puis chauffé vers 150 degrés.

Chlore. Iode. — On dissout dans l'eau 2 à 3 grammes de nitrate, on ajoute à la liqueur quelques gouttes d'acide sulfureux, de manière à transformer les iodates en iodures, enfin du nitrate d'argent tant qu'il se forme un précipité. On sépare sur un filtre le mélange de chlorure et d'iodure, qu'on rassemble par l'agitation suivie d'une légère ébullition, puis on le lave, on le sèche et on le pèse comme on l'a dit page 169. Cela fait, on traite ce mélange par une solution assez concentrée d'acide iodhydrique, on évapore à sec et on recommence au besoin l'attaque par l'acide iodhydrique en excès, en ayant soin d'écraser le précipité au moyen d'une spatule pour assurer le contact de cet acide avec lui. Le chlorure d'argent se transforme en iodure, et de l'acide chlorhydrique se dégage, car la réaction :

$$AgCl + HI_{gaz} = AgI + HCl_{gaz} + [19,7 + 22,0 - 29,2 + 0,8], \qquad [+ 13,3]$$

est exothermique et il en est de même si l'on considère les acides dissous :

$$AgCl + HI_{diss.} = AgI + HCl_{diss.} + [19,7 + 39,3 - 29,2 - 18,6]. \qquad [+ 11,2]$$

L'iodure obtenu est calciné, puis pesé. Son poids p' et celui p du mélange de chlorure et d'iodure permettent de déterminer les proportions de chlore et d'iode. Soient en effet x le poids de chlorure d'argent, y celui d'iodure, on aura les deux relations :

$$x + y = p \qquad (1)$$
$$x' + y = p',$$

x' étant le poids d'iodure fourni par x. Or, comme

$$x' = x\frac{233}{144},$$

on a :

$$x\frac{233}{144} + y = p'. \qquad (2)$$

Les équations (1) et (2) déterminent x et y.

Un autre procédé consiste à effectuer la réduction du chlorure d'argent par l'hydrogène. A cet effet, le mélange pesé est placé dans une nacelle de porcelaine; celle-ci, disposée sur un petit chariot de platine, est introduite dans un tube de porcelaine traversé par un courant d'hydrogène, et on chauffe lentement de manière à réduire le chlorure sans volatiliser de matière. Deux équations qu'il est facile d'écrire permettent encore de déterminer le chlore et l'iode.

Autres impuretés. — La recherche des éléments solubles dans l'eau ne présente aucune difficulté : dans la pratique on donne la préférence aux dosages par liqueurs titrées.

Les nitrates naturels laissent souvent un faible résidu insoluble : c'est en général de la terre provenant du gisement, et il suffira d'en constater la présence, en quantité plus ou moins grande, sans se préoccuper de sa composition. Le nitrate de soude du Chili présente habituellement l'aspect d'une masse grenue à grains plus ou moins fins, dans laquelle on peut parfois distinguer en divers points des petits amas de matières étrangères; sa teneur est d'ailleurs variable, suivant qu'il a été ou non raffiné.

NITRATE DE SOUDE DU PÉROU

	BRUT	RAFFINÉ
Azotate de soude	64,98	94,03
Azotite de soude	»	0,31
Chlorure de sodium	25,69	1,52
— de potassium	»	0,64
Sulfate de soude	3,00	0,92
Iodate de soude. / Iodure de sodium	0,63	0,29
Chlorure de magnésium	»	0,93
Eau / Partie insoluble	2,60	1,96 / »
	99,90	100,00

NITRATE DE POTASSE

L'aspect de la cassure du salpêtre est considéré comme fournissant de sérieuses indications sur sa qualité. S'il est pur, sa cassure est brillante et pré-

sente un aspect cristallin bien défini; il suffit de $\frac{1}{80}$ de chlorure de sodium pour la rendre un peu granuleuse; avec $\frac{1}{40}$ du même sel, le centre n'est plus rayonné et il a perdu de sa transparence; s'il y en a $\frac{1}{30}$ les rayons ne sont plus visibles que sur les angles. On observe les mêmes phénomènes quand le salpêtre est mélangé avec du nitrate de soude.

Méthode de Riffault. — Le nitrate de potasse peut renfermer du sel marin, du nitrate de soude, des chlorures de calcium et de magnésium, des sulfates de chaux et de magnésie. La meilleure méthode propre à découvrir ces matières étrangères est due à Riffault; elle consiste à utiliser ce fait qu'une solution saturée de nitre pur, à une température quelconque, est capable de dissoudre à cette même température d'autres sels, le sel marin en particulier; on prend alors une solution saturée de nitrate pur, et l'on s'en sert pour laver une certaine quantité de salpêtre.

Dans les poudreries on opère sur 400 grammes de sel à examiner et un demi-litre d'eau saturée de nitrate pur; on agite le mélange pendant 10 minutes, on laisse reposer et on décante sur un filtre, puis on fait un second lavage avec une quantité moitié moindre de liqueur saturée; on fait alors tomber la totalité de la matière non dissoute sur le filtre. On effectue en général deux opérations simultanées, en sorte que le filtre contient le nitrate pur provenant de 800 grammes de salpêtre à analyser. On laisse la masse s'égoutter pendant 24 heures, on étend le filtre sur une plaque poreuse pour lui enlever le plus possible du liquide qu'il peut contenir, enfin on achève de le dessécher au bain de sable. Du poids de matière sèche obtenu on déduit facilement la teneur en impuretés.

Toutefois cette méthode n'est qu'approximative et l'expérience a montré qu'il faut faire subir au résultat trouvé une correction, sensiblement constante et égale à 2 p. 100 du déchet trouvé; elle représente le salpêtre de la dissolution saturée qu'on n'a pu éliminer, et la petite quantité de matières insolubles qu'on est conduit à compter comme salpêtre pur. Une des difficultés de ce procédé consiste dans l'emploi de liqueurs exactement saturées; on s'assure qu'une solution remplit cette condition en y plongeant un aréomètre à graduation arbitraire telle que si le résultat désiré est obtenu, il marque le même degré qu'un thermomètre qu'on y plonge en même temps. Enfin il faut que la température ne varie pas pendant la durée des opérations; dans le cas contraire il y aurait une précipitation d'une certaine quantité de salpêtre ou dissolution d'une partie de celui de l'échantillon.

L'examen des impuretés se fait sur la liqueur qui les contient par les procédés ordinaires.

Essai du salpêtre raffiné. — L'essai du salpêtre se borne, en général, à la détermination de l'eau, de l'azotate de soude et du chlore.

Eau. — La détermination de l'eau se fait en mesurant la perte de poids que la fusion fait subir à une quantité déterminée de salpêtre.

Chlore. — Le salpêtre destiné à la fabrication de la poudre ne doit pas renfermer plus de $\frac{1}{3000}$ de chlorures. Pour l'essayer, on en dissout 10 grammes et l'on y verse 1 gramme d'une solution de nitrate d'argent contenant 0,00968 de ce sel, quantité nécessaire pour décomposer $\frac{10}{3000}$ de sel marin. Si donc le salpêtre remplit la condition voulue, le liquide filtré ne doit plus précipiter par une nouvelle addition de nitrate d'argent. On sépare, en général, la liqueur filtrée en deux portions ; dans l'une on verse quelques gouttes de nitrate d'argent, dans l'autre un peu d'eau salée. Suivant que l'une ou l'autre des deux liqueurs se trouble on en conclut le sens dans lequel le nitrate essayé s'écarte de la teneur réglementaire.

Nitrate de soude. — Pour constater son absence on dissout à l'ébullition 20 grammes de salpêtre, on laisse cristalliser, puis on trempe dans l'eau mère un fil de platine et on évapore la goutte qui y reste adhérente en le chauffant dans la flamme d'une lampe à alcool qui ne doit pas se colorer en jaune. De toutes les impuretés, c'est la plus difficile à éliminer, et certains salpêtres ne contenant plus que $\frac{1}{15000}$ de sulfates et de chlorures renferment encore $\frac{1}{4000}$ de nitrate de soude. Voici comment on peut mettre en évidence d'aussi faibles quantités de ce sel.

On dissout le salpêtre dans environ son poids d'eau chaude, puis on laisse refroidir; le nitre cristallise seul, les impuretés restent dans la liqueur mère. On prélève alors une proportion déterminée, par exemple les $\frac{9}{10}$ de l'eau introduite, et comme elle contient seulement le $\frac{1}{5}$ du salpêtre introduit, la proportion d'impureté dans la liqueur a augmenté et est devenue $\frac{9}{10} \times 5 = 4{,}5$ de celle qui existait dans le salpêtre primitif. On concentre ensuite la dissolution, on laisse cristalliser de nouveau, et on répète une ou deux fois ce traitement. Finalement on a une eau mère dans laquelle la proportion d'impuretés est dans un rapport connu avec celle qui existait dans l'échantillon et l'on obtient rapidement un sel qui contient 20 à 25 fois plus d'impuretés que le sel primitif, et dans lequel par suite la soude peut être dosée. En appliquant cette méthode de concentration méthodique $\frac{1}{2000}$ de soude peut être dosé à moins de $\frac{1}{25}$ de sa valeur absolue.

SOUS-NITRATE DE BISMUTH

Le sous-nitrate de bismuth employé en médecine doit correspondre à la formule $Bi^2O^3, AzO^5 + 2HO$. Bien que le mécanisme de l'action thérapeutique de

ce sel soit encore douteux, on incline à penser que son effet utile pourrait bien être dû à l'acide nitrique mis en liberté par l'hydrogène sulfuré des gaz intestinaux, et à l'action lente qui en résulterait sur les parois de l'intestin. S'il en est ainsi, on peut prévoir que l'efficacité d'un sous-nitrate sera intimement liée à la quantité d'acide nitrique qu'il contient. Théoriquement elle doit être égale à 17,64 p. 100, cependant certains échantillons commerciaux n'en renferment que 0,898 à cause de l'habitude qu'ont certains fabricants, dans le but d'augmenter le rendement, de précipiter les eaux mères par de l'ammoniaque. On dose l'acide nitrique soit par une des méthodes précédemment indiquées, soit au moyen de la chaux sodée.

Impuretés du sous-nitrate. — Le sous-nitrate du commerce peut contenir certaines impuretés dont les unes, comme le phosphate de chaux, introduites dans un but de fraude, ne sont pas de nature à produire un effet fâcheux dans l'économie; mais dont quelques autres introduites accidentellement, comme le plomb et l'arsenic, sont des poisons. Nous ne rechercherons ici que la première de ces substances dont tous les sous-nitrates industriels contiennent une certaine quantité. C'est ainsi que 10 grammes de divers échantillons examinés par M. A. Carnot en contenaient :

0g,011, 0g,016, 0g,023, 0g,032, 0g,038, 0g,065, 0g,098.

Les derniers exemples sont de nature à inspirer des craintes, si l'on songe que le sous-nitrate de bismuth est parfois administré à raison de 10 à 20 grammes par jour. A cette dose et avec le dernier échantillon on introduirait dans l'économie 1 à 2 décigrammes par jour d'oxyde de plomb.

Plomb. — Pour doser le plomb dans un échantillon de sous-nitrate, on en attaque 10 à 20 grammes dans une capsule de porcelaine par de l'acide chlorhydrique concentré qu'on verse peu à peu en opérant à chaud et jusqu'à dissolution complète. Après refroidissement, on ajoute dans la liqueur, qui doit être aussi peu acide que possible, quelques gouttes d'acide sulfurique, puis 40 centimètres cubes environ d'alcool rectifié à 98,3 centièmes. L'addition de ce dernier ne doit donner lieu à aucun trouble : s'il s'en produisait un, il faudrait ajouter quelques gouttes d'acide chlorhydrique qui le feraient disparaître; on laisse en repos pendant un jour ou deux, on décante sur un petit filtre, on lave par décantation avec de l'alcool rectifié, puis finalement avec de l'alcool pur.

Après dessiccation, on sépare la substance du filtre, qu'on brûle à part; on met les cendres avec le résidu dans une très petite capsule de porcelaine tarée, on humecte d'acide sulfurique, on évapore et l'on chauffe jusqu'au rouge, enfin on pèse le sulfate de plomb.

Il est bon toutefois de s'assurer que ce sulfate ne contient pas de bismuth ; on le fait en reprenant la matière par quelques gouttes d'acide chlorhydrique chaud, ajoutant de l'alcool, décantant la liqueur claire et la faisant tomber dans l'eau. Les plus faibles traces de bismuth rendent l'eau opaline, par suite de la formation d'oxychlorure.

Il arrive parfois que certains sous-nitrates contiennent un peu de chaux, et comme le sulfate de chaux est, lui aussi, insoluble dans l'alcool, on trouverait un résultat erroné. On précipite alors le plomb de la dissolution chlorhydrique à l'état de chlorure au moyen d'alcool rectifié employé sans addition préalable d'acide sulfurique. Le dosage du plomb ainsi effectué est moins précis, mais on a encore une approximation suffisante, l'erreur n'atteignant pas 2 milligrammes.

POUDRE A TIRER

Les matières explosives utilisées sont aujourd'hui très nombreuses : les plus anciennement connues renferment du salpêtre, depuis lors on a employé à sa place le chlorate de potasse, enfin dans ces derniers temps la poudre de guerre n'emprunte plus rien aux composés métalliques. On sait en effet que les poudres sans fumée sont constituées par des mélanges de celluloses nitrées. Nous n'examinerons ici que les poudres noires qui, vraisemblablement, seront encore longtemps utilisées.

L'examen d'une de ces poudres comprend, outre des déterminations analytiques, des essais physiques et enfin des épreuves destinées à déterminer la force développée par sa combustion.

Analyse chimique de la poudre. — Les diverses poudres noires ont des compositions assez peu différentes qui se rapprochent de la suivante : azotate de potasse 75 p. 100, soufre 10 à 12 p. 100, charbon 13 à 14 p. 100 et humidité 1 p. 100. Voici de quelle manière on dose les différents éléments.

Humidité. — Pour déterminer la quantité d'eau contenue dans une poudre, on la dessèche avec précaution à aussi basse température que possible, ou mieux encore dans le vide, en présence d'acide sulfurique (1). On arrête la dessiccation quand la poudre, qui doit avoir été réduite en poussière et placée dans des verres de montre, ne change plus de poids, c'est-à-dire quand les trois dernières pesées effectuées à 12 heures d'intervalle donnent le même résultat.

L'humidité d'une poudre varie avec le temps, quelque soin qu'on ait mis à débarrasser le nitrate de potasse du nitrate de soude, et quelque précaution qu'on apporte à sa conservation ; une trop forte proportion d'humidité lui enlève la majeure partie de ses qualités. Si la poudre ne contient pas au delà de 7 p. 100 d'eau, on se contente de la faire sécher et de l'épousseter ; quand la quantité d'eau s'élève à 8, 10 et 14 p. 100, comme cela arrive quelquefois, on remet la poudre en fabrication, opération qui s'appelle la *radouber*. La poudre avariée par l'eau de mer a perdu toutes ses propriétés et ne peut plus servir qu'à donner du nitre qu'on en retire en la traitant par l'eau.

Nitre. — On dépose sur un filtre 2 à 3 grammes de poudre sèche et on la lave avec une petite quantité d'eau bouillante. Les 20 à 30 premiers centimètres

(1) Séchée à température trop élevée, la poudre perdrait un peu de soufre, et c'est à ce dégagement de vapeurs qu'est due l'odeur sulfureuse que l'on perçoit dans les séchoirs de poudreries.

cnbes qui passent contiennent la presque totalité du nitre, on les évapore doucement, au bain-marie, dans une capsule de platine; les eaux de lavage qui viennent ensuite sont d'abord concentrées dans un ballon incliné, puis versées par petites portions dans la capsule; le lavage doit être continué d'ailleurs tant qu'une goutte du liquide évaporée sur une lame de platine laisse un résidu. Quand le contenu de la capsule est amené à sec, on chauffe de manière à fondre le nitrate et on le pèse.

On peut avoir une vérification en pesant le mélange de charbon et de soufre, mais alors il faut employer un double filtre taré et dessécher vers 80 degrés jusqu'à poids constant.

Soufre. — Le meilleur moyen de le doser exactement est de le transformer en acide sulfurique par des oxydants convenables; les méthodes qui consistent, en effet, à traiter la poudre ou le résidu précédent par du sulfure de carbone ne permettent pas le dosage du soufre insoluble dont la poudre contient toujours une certaine proportion. Le traitement par des dissolutions bouillantes de monosulfures ou de sulfites alcalins qui laissent le charbon et dissolvent le soufre ne donne pas non plus de résultats irréprochables.

Pour transformer le soufre de la poudre en acide sulfurique, on a proposé divers procédés, nous indiquerons les meilleurs.

1° On peut traiter la poudre par l'acide nitrique jusqu'à dissolution totale, puis éliminer ensuite l'acide nitrique au moyen d'acide chlorhydrique.

2° Clœtz et Guignet font bouillir 1 gramme de poudre avec du permanganate de potasse jusqu'à ce que tout soit oxydé et que le permanganate ne se décolore plus. On redissout l'oxyde de manganèse avec de l'acide chlorhydrique, puis on fait bouillir de manière à chasser le chlore; si l'oxyde tardait à se dissoudre, c'est que la liqueur serait trop étendue; il faudrait alors la concentrer par évaporation et ajouter de nouveau de l'acide chlorhydrique.

3° Les deux méthodes précédentes sont des méthodes d'oxydation par voie humide; Gay-Lussac a indiqué une méthode par voie sèche. On mélange la poudre avec 1 partie de carbonate de soude et 6 parties de chlorure de sodium fondu, ce dernier étant destiné à diminuer la vivacité de la réaction, et à empêcher qu'une portion de la matière ne soit projetée hors du creuset, puis le mélange est projeté par petites portions dans un creuset chauffé au rouge. La réaction terminée, on reprend la masse par l'eau et on traite la dissolution obtenue par l'acide azotique, qui décompose le carbonate de potasse en excès ainsi que l'azotite de potasse qui a pris naissance dans la réaction.

4° Enfin on peut, après avoir séparé le nitre, comme il est dit plus haut, brûler le mélange de soufre et de charbon dans un tube traversé par un courant d'air; on dirige les gaz de la combustion dans un tube à boules, contenant de l'acide chlorhydrique chargé de brome. On reprend ensuite le liquide du tube à boules, on se débarrasse par évaporation de l'acide chlorhydrique et du brome et l'on a une liqueur qui ne renferme plus que l'acide sulfurique.

Quel que soit le mode d'oxydation suivi, on arrive finalement à une liqueur dans laquelle on précipite l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum avec les précautions convenables.

Charbon. — La poudre successivement épuisée par l'eau et le sulfure de carbone laisse un résidu composé presque exclusivement de charbon amorphe, mais qui contient, comme nous l'avons dit, un peu de soufre insoluble et en outre le graphite qui a servi à lisser les grains de poudre et des traces de métaux : fer, cuivre, étain, zinc, provenant des appareils où l'on a fait la pulvérisation (1).

Pour ces diverses raisons, le poids du résidu qu'on obtient par le lavage de la poudre à l'eau et au sulfure de carbone, ne donne qu'une valeur approximative du charbon et il est indispensable de le brûler ; la quantité d'acide carbonique produite indique la quantité de carbone pur contenu dans le poids de poudre analysé, et en même temps la teneur en cendres.

Le tableau suivant donne la composition d'un certain nombre de poudres :

		SALPÊTRE	CHARBON	SOUFRE
Poudre de guerre		75	12,5	12,5
Poudre de chasse	fabriquée aux pilons	78	12	10
	d'Angoulême	76,92	13,46	9,62
	d'Esquerdes	76	14	10
Ancienne poudre ronde d'Essonne		74	16	10
Poudre de mine		62	18	20
Poudre de traite		62	20	18
Poudres anglaises	de guerre	75	15	10
	Dartfort	75	17	8
	Tumbridge	76	14,5	9,5
Berne		76	14	10
Suède		75	16	9
Prusse		75	13	11
Hollande		70	16	14
Autriche		68	16,5	15,5
Chine		75,7	14,4	9,9

Essai physique des poudres. — Ces essais sont relatifs à la dureté et à la densité réelle des poudres.

Essai de dureté. — Il a pour objet de mesurer la quantité de poussière qui peut être produite dans les transports. Après avoir, au moyen de cribles de divers calibres, vérifié la grosseur des grains, on renferme la poudre en double baril, puis on fait parcourir au baril un espace de 100 mètres sur des plans inclinés garnis de tasseaux. On tamise la poudre après ce parcours, et on la pèse ; la diminution de poids indique la quantité de poussière qui s'est produite.

Densité. — La densité de la poudre constitue une de ses qualités les plus importantes, car elle a une influence considérable sur ses propriétés balistiques. On appelle *densité gravimétrique* le poids du litre de poudre y compris les interstices existant entre les grains ; elle varie en général de 800 à 984 grammes. Le poids spécifique du grain obtenu en chassant l'air des pores est peu variable et très

(1) On constate en effet que les billes de bronze employées à cet usage diminuent assez vite de poids.

proche du nombre 2; on l'obtient ordinairement par la méthode du flacon en employant comme liquide de l'alcool ou une solution saturée de salpêtre. Enfin, on considère encore une troisième densité, celle du grain y compris l'air contenu dans ses pores, c'est celle-là qu'on désigne plus spécialement sous le nom de densité. On peut employer pour la déterminer un procédé qui consiste à verser rapidement un poids déterminé de poudre dans une éprouvette graduée renfermant de l'alcool et déterminant immédiatement l'augmentation de volume; les nombres obtenus sont un peu trop forts, surtout pour les poudres peu denses et non lissées pour lesquelles l'alcool déplace assez rapidement l'air contenu dans les pores.

Epreuves d'hygrométricité prescrites dans les poudreries. — Les poudreries doivent soumettre à la fin de chaque semestre les produits de leur fabrication aux épreuves suivantes :

On prend un échantillon de 100 grammes de chaque espèce de poudre et on l'étend sur un plateau muni d'un rebord qui a des dimensions telles que l'épaisseur de la couche de poudre ne dépasse pas 2 millimètres en moyenne.

On place les plateaux au-dessus d'eau contenue dans des baquets ayant une surface double des plateaux, en disposant les choses de telle sorte que chaque baquet soit rempli jusqu'à 26 centimètres environ des bords et que le plateau soit disposé à $2^{cm},7$ environ au-dessus de l'eau; on couvre les baquets au moyen de couvercles munis de peau qui fait bourrelet et constitue une fermeture hermétique. On pèse tous les jours la poudre des plateaux, jusqu'à détérioration complète.

Cette épreuve dont les résultats sont consignés sur un registre spécial, fournit un renseignement excellent sur la résistance des poudres à l'humidité.

Épreuve de la puissance balistique des poudres. — La puissance balistique d'une poudre peut s'évaluer de deux manières :

1° Théoriquement, d'après la quantité de chaleur produite, en tenant compte du volume des gaz dégagés, ce qui donne la valeur de la tension obtenue.

2° Pratiquement, en soumettant la poudre à un certain nombre d'épreuves dans des appareils types, et mesurant soit l'amplitude du jet d'un projectile, soit l'intensité du choc qu'il produit, soit sa vitesse initiale, soit enfin ces divers éléments réunis. Nous laisserons de côté les recherches théoriques et calorimétriques pour nous occuper seulement des appareils les plus usités pour les épreuves.

Deux surtout sont employés suivant que la poudre doit servir pour les armes courtes ou pour les armes longues; ce sont le mortier-éprouvette et le fusil-pendule.

Mortier-éprouvette. — On commence par prélever les échantillons en faisant ouvrir $\frac{1}{10}$ des barils de 100 kilogrammes et $\frac{1}{20}$ des barils de 50 kilogrammes. De chaque baril on extrait quatre échantillons de 92 grammes

chacun qu'on pèse avec soin et qu'on renferme dans des gargousses pour les transporter sur le champ d'épreuve ; cette quantité est immédiatement remplacée dans les barils pour en compléter le poids.

Le *mortier* que représente la figure 39 est incliné à 45 degrés, sa chambre reçoit 92 grammes de poudre, son projectile est un globe de 40 kilogrammes, et on vérifie avec le plus grand soin le diamètre de l'éprouvette qui doit être 7po. 0l. 9p, celui de la lumière 0l. 6p., le diamètre du globe 7 p. On choisit pour la chute du globe un terrain qui ne soit ni pierreux ni trop dur, et on établit le mortier sur une plate-forme bien horizontale, établie sur un massif de maçonnerie et formée de lambourdes en chêne jointurées, assemblées dans le sens de la ligne de tir. On place une étoupille dans la lumière, puis à l'aide d'un entonnoir on introduit dans l'éprouvette 92 grammes de poudre, puis le boulet est mis en place au moyen d'une poignée qu'on dévisse ensuite pour la rem-

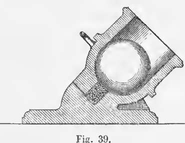


Fig. 39.

placer par un bouton vissé, et enfin on met le feu. On tire avec chaque poudre trois coups dont on prend la portée moyenne, après avoir, en commençant l'épreuve, tiré un premier coup, simplement destiné à *flamber* le mortier.

La portée doit être d'au moins 225 mètres pour les poudres neuves et de 210 mètres pour les poudres radoubées.

Un mortier-éprouvette s'altère rapidement et donne avec une poudre identique des portées de plus en plus faibles. Pour prolonger l'emploi de l'instrument, on utilise des poudres essayées avec un appareil neuf, puis soigneusement mises à l'abri des altérations dans des bouteilles de verre ou des boîtes en fer-blanc bien desséchées et hermétiquement bouchées. La portée actuelle d'une telle poudre comparée à sa portée primitive permet d'apprécier la perte due aux altérations du mortier et d'en tenir compte pour l'essai d'une poudre quelconque.

Fusil-pendule. — C'est l'instrument d'épreuve de la poudre destinée aux armes longues. Il se compose de deux parties (fig. 40) : le fusil-pendule proprement dit, et le récepteur ou pendule balistique. Le fusil-pendule est constitué par un canon de fusil d'infanterie solidement fixé sur un châssis en fer et mobile comme un pendule, sur deux tourillons à couteaux dont les arêtes forment un axe horizontal perpendiculaire à la direction de l'arme. Les tourillons portent sur des sièges en acier fondu, en sorte que le système oscille avec la plus grande facilité.

On maintient le fusil horizontal à l'aide d'une petite masse de plomb qu'on voit figurer à la base du système et qui peut glisser sur une tringle horizontale portée par le châssis, de telle sorte qu'elle puisse être à volonté élevée ou abaissée; il est donc facile de s'arranger de manière telle que le centre de suspension du pendule composé constitué par le système passe par l'axe du fusil. Enfin le châssis porte entre l'arme et l'axe de suspension une tige qui pousse un curseur mobile sur un arc de cercle divisé, de telle sorte que le recul du fusil se trouve inscrit.

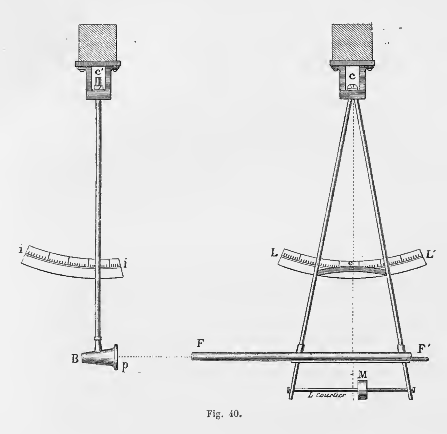


Fig. 40.

Le pendule balistique se compose d'une boîte conique de bronze dont l'ouverture est placée en regard de la bouche du fusil, pour recevoir la balle qui en sortira. Cette boîte est suspendue, comme le fusil-pendule, au moyen de tourillons à couteaux qui constituent un axe de suspension parallèle au premier; elle contient une masse de plomb sur laquelle se produit le choc, et son recul se trouve automatiquement inscrit comme celui du fusil. Le calcul et l'expérience ont montré que la vitesse v' de la balle au sortir de l'arme est donnée par la formule suivante :

$$v' = \frac{2 \sin \frac{A'}{2} \frac{p' g' \sqrt{G o'}}{i'} - c N,}{b' \frac{D^2}{d^2} + \frac{c'}{2}}$$

dans laquelle

- p' est le poids du pendule,
- g' la distance du centre de gravité à l'axe de suspension,
- o' la distance du centre d'oscillation à l'axe de suspension,
- i' la distance de l'axe du fusil à l'axe de suspension,
- A' l'angle d'écartement du pendule,
- b' le poids de la balle et de la bourre,
- D le diamètre intérieur du canon de fusil,
- d le diamètre intérieur de la balle,
- c le poids de la charge de poudre,
- c' le poids de la cartouche en comprenant celui de l'enveloppe,
- G l'intensité de la pesanteur,
- N un facteur constant déterminé par l'expérience.

Dans les poudreries très importantes on remplace fréquemment le fusil-pendule par un canon-pendule, qui fonctionne dans les mêmes conditions.

CHAPITRE XII

PHOSPHATES

OS CALCINÉS

Les os calcinés contiennent un mélange de phosphate, de silicate et de carbonate de chaux, de la magnésie, et quelquefois du fer et des alcalis.

Phosphate de chaux et silice. — Pour déterminer le carbonate de chaux, on introduit dans un petit ballon 2 à 3 grammes de substance bien pulvérisée avec une dissolution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque et on fait bouillir tant qu'il se dégage du carbonate d'ammoniaque; dès que l'odeur ammoniacale a disparu, on arrête l'ébullition, et on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque, le phosphate de chaux n'étant totalement insoluble que dans du chlorhydrate d'ammoniaque ammoniacal. La liqueur est décantée sur un filtre qui retient la partie insoluble; on lave celle-ci avec de l'eau distillée bouillie, puis on la sèche, on la calcine avec le filtre et enfin on la pèse. Cette matière est un mélange de phosphate de chaux et de silice; on la traite par de l'acide nitrique qui dissout le phosphate de chaux, on évapore à sec, on reprend par de l'acide nitrique étendu, toute la silice reste insoluble. La liqueur qui est très acide est alors presque neutralisée par l'ammoniaque, mais non pas complètement, car alors le phosphate de chaux se précipiterait; on ajoute enfin de l'oxalate d'ammoniaque et l'oxalate de chaux, lavé, séché et calciné, fournit la chaux.

Magnésie. — La liqueur privée de chaux contient l'acide phosphorique et quelquefois de la magnésie; on la sursature par l'ammoniaque qui précipite cette dernière à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, et comme en général il n'y a que très peu de magnésie, il faut quatre à cinq jours avant que le dépôt soit complet. On fait tomber le précipité sur un filtre, on enlève soigneusement avec la baguette et un peu de liquide filtré les cristaux restés adhérents au vase, et on le lave avec de l'eau ammoniacale (5 p. d'ammoniaque pour 1 p. d'eau), jusqu'à ce qu'une goutte de la liqueur qui passe, évaporée sur une lame de platine, ne donne plus de résidu.

On dessèche alors le précipité, on le détache du filtre qu'on incinère à part, et comme l'incinération est assez lente, on la facilite en coupant le papier en

petites bandes qu'on brûle successivement, en les appuyant avec un fil de platine contre les parois du creuset rougi. Le précipité, desséché à 100 degrés, est introduit alors dans le creuset avec les cendres, puis calciné graduellement jusqu'au rouge vif. Il faut chauffer doucement d'abord jusqu'à ce que l'ammoniaque soit chassée, car si l'on opère autrement en portant dès les premiers instants de la calcination la matière au rouge intense, le pyrophosphate de magnésie calciné s'agrège fortement, devient souvent gris, et même quelquefois noirâtre; il ne peut plus alors que très difficilement devenir blanc, même après une calcination prolongée, bien que l'air ait entièrement accès sur la masse; le fait tient à ce que lorsque le phosphate ammoniaco-magnésien précipité contient de petites parcelles du filtre, ou bien quand il est mélangé avec d'autres matières organiques, elles se carbonisent avant que l'ammoniaque se dégage du sel. Si au contraire on chauffe d'abord faiblement, l'ammoniaque se dégage et la combustion des matières organiques a lieu facilement au contact de l'air, et la transformation du phosphate ammoniaco-magnésien en pyrophosphate est parfois accompagnée d'incandescence. Le pyrophosphate ayant pour formule $PhO^5, 2MgO$, on en déduira facilement la magnésie.

Acide phosphorique. — La liqueur d'où la magnésie vient d'être précipitée contient de l'oxalate d'ammoniaque, du nitrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque libre; on l'évapore à sec: l'ammoniaque, l'oxalate et le nitrate disparaissent vers 200 degrés, en sorte qu'il ne reste que le phosphate. On l'introduit dans un creuset de platine avec de la chaux bien calcinée en quantité connue et plus que suffisante pour former du phosphate tricalcique; on évapore à sec et on calcine fortement; l'ammoniaque disparaît, et l'augmentation de poids de la chaux donne le poids de l'acide phosphorique. Pour avoir l'acide phosphorique total, il faut, bien entendu, ajouter au poids trouvé celui de l'acide du pyrophosphate de magnésie.

Fer. — Certains os renferment du fer à l'état de phosphate qui, en suivant la marche précédente, se retrouve dans le pyrophosphate de magnésie. Pour le rechercher, au moins qualitativement, on fond ce pyrophosphate avec du carbonate de soude, on reprend par l'eau et on filtre; l'oxyde de fer et la magnésie restent sur le filtre. La seule couleur du dépôt indiquera si oui ou non il contient du fer; on pourra d'ailleurs essayer sur la matière redissoute dans l'acide nitrique quelqu'une des réactions de ce métal.

Recherche des carbonates. — Au point où nous en sommes de l'analyse, on a dosé les phosphates et la silice; il reste à examiner la liqueur dans laquelle sont les bases que renfermaient les os à l'état de carbonates.

Chaux. — On la traite par l'oxalate d'ammoniaque qui précipite la chaux à l'état d'oxalate qu'on traite comme plus haut, et la liqueur claire est évaporée à sec de manière à détruire le chlorhydrate d'ammoniaque, opération qu'on facilite en ajoutant quelques gouttes d'acide nitrique.

Pour faire le dosage de la magnéise, du manganèse et du fer, on introduit

la liqueur dans un vase de platine avec de l'acide oxalique, de manière à tout transformer en oxalates, et ceux-ci, chauffés au rouge, se changent en carbonates que l'on pèse. On enlève par l'eau les carbonates alcalins, qu'on traitera comme nous l'avons déjà indiqué, on traite le résidu par du nitrate d'ammoniaque qui dissout la magnésie. La partie insoluble est constituée par du fer et du manganèse, qu'on peut séparer par l'acide sulfurique (Deville).

Nous venons de parler des carbonates alcalins; les os contiennent en effet des sels solubles qu'on en peut extraire en faisant bouillir dans l'eau pendant plusieurs heures des os préalablement purifiés à l'eau froide, l'alcool et l'éther. Ce sont principalement des sulfates, des phosphates et des chlorures alcalins; ils ne se retrouvent pas en totalité dans la cendre d'os, car une partie est volatilisée par la chaleur ou altérée par la matière organique des os; les sulfates par exemple sont transformés en sulfures.

CENDRE D'OS

	HOMME	BOEUF	COCHON D'INDE
Chaux	52,965	54,887	54,015
Magnésie	0,521	0,468	0,483
Acide phosphorique	39,019	40,034	40,381
Acide carbonique	5,734	6,197	»
Chlore	0,183	0,200	0,133
Fluor	0,229	0,300	»

NOIR ANIMAL

Si le noir doit être utilisé comme décolorant, l'élément important est le charbon; s'il est destiné à faire des engrais, il faut doser l'acide phosphorique, l'azote, enfin la chaux et la magnésie.

Charbon. — Dans le premier cas, on prend un échantillon de 10 à 12 grammes qu'on pèse avec soin, et qu'on calcine au rouge dans un petit creuset de porcelaine, placé lui-même au milieu d'un creuset de terre et entouré de brasque grossière. La perte de poids représente l'eau et des matières animales qui existaient dans le noir. L'eau est hygrométrique, les matières animales proviennent d'une calcination incomplète.

On prend environ la moitié du produit de cette première calcination, on la grille dans un moufle, de manière à brûler le charbon, et on chauffe jusqu'à ce que le poids ne varie plus; la perte éprouvée par la matière donne le poids du charbon.

Azote. — L'azote se dose au moyen de la méthode connue, qui repose sur l'emploi de la chaux sodée, et en opérant sur 1 gramme de matière.

Acide phosphorique. — On détermine l'acide phosphorique, la chaux et la magnésie à l'aide des procédés indiqués pour les os calcinés. Quand le noir

est en morceaux, cette analyse des cendres est inutile : on connaît assez bien leur composition; quand il est en poudre, il peut y avoir falsification, et il importe d'effectuer, sinon une analyse rigoureuse comme celle que nous avons indiquée plus haut, au moins un titrage suffisant pour évaluer la valeur marchande du noir. Pour y arriver, on fait bouillir la cendre d'os avec du chlorhydrate d'ammoniaque; tant qu'il y a dégagement de gaz, le phosphate reste non dissous; on assure son insolubilité complète en ajoutant un peu d'ammoniaque, on filtre pour le séparer, on le calcine et on le pèse.

Enfin si, un noir étant donné, on veut déterminer seulement la quantité approximative de phosphates qu'il contient, on le traitera par l'acide chlorhydrique; au bout d'un temps suffisant, la chaux, quel que soit son état, sera dissoute; on filtre, on lave le résidu insoluble et dans la dissolution on verse de l'ammoniaque, puis on fait bouillir la liqueur, on filtre et on pèse le précipité. Ceci suppose, ce qui est toujours le cas, que le noir renferme très peu de fer.

On pourra d'ailleurs aussi faire un titrage comme nous allons l'indiquer à propos des phosphates naturels.

COMPOSITION MOYENNE DU NOIR ANIMAL

	POUR 100
Carbone	7,5 à 10,5
Carbonate de chaux	6,0 à 8,0
Sulfate de chaux	0,15 à 0,25
Phosphate de chaux	75,0 à 80,0
Phosphate de magnésie	0,8 à 1,4
Chlorures alcalins	0,2 à 0,5
Silicates	0,5 à 0,8
Protoxyde de fer	0,2 à 0,3
Soufre et combinaisons azotées	0,5 à 1,4

PHOSPHATES NATURELS

Les phosphates naturels, dont on fait maintenant un si grand usage en agriculture, sont constitués essentiellement par du phosphate tribasique de chaux; on les rencontre en rognons ou en couches continues; mais ils sont rarement purs, et le plus souvent mélangés avec les substances suivantes :

Carbonate de chaux.	Phosphate de fer.
— de magnésie.	— d'alumine.
— de manganèse.	Pyrite.
— de fer.	Sable quartzeux.

Nous supposerons que le phosphate à analyser contient à la fois toutes ces substances. Leur dosage présente, au point de vue pratique, une grande importance à cause des renseignements qu'il fournit sur la manière dont la transformation des phosphates en superphosphates devra être réalisée; mais la présence de quelques-unes de ces matières introduit dans l'analyse des phosphates, ou des superphosphates qui en dérivent, certaines difficultés que nous allons examiner.

L'analyse exige plusieurs séries d'opérations, et la manière de prendre l'échantillon n'est pas la moins importante. La matière, en effet, est en général peu homogène, de sorte qu'il est indispensable d'en porphyriser un poids assez considérable; la poudre obtenue, desséchée dans le vide sur de l'acide sulfurique, est conservée dans des flacons bien bouchés où on la prendra au fur et à mesure des besoins.

Carbonate de chaux. — Le meilleur procédé pour le déterminer consiste à doser l'acide carbonique par une des méthodes que nous avons indiquées (p. 191); on opère sur 1 gramme de matière.

Eau. — Le phosphate fossile contient de l'argile et de l'oxyde de fer, qui peuvent retenir de l'eau. On la déterminera en calcinant au rouge vif 2 grammes de matière porphyrisée et déduisant de la perte constatée le poids d'acide carbonique fourni par la première détermination.

Acide phosphorique et chaux. — Deux cas sont à considérer suivant que la chaux est ou n'est pas en grand excès.

1° Supposons qu'il n'y ait pas un grand excès de chaux; voici alors comment, d'après M. Aubin, il convient d'effectuer le dosage de l'acide phosphorique :

On attaque 1 gramme de phosphate porphyrisé par 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique bouillant; l'opération se fait dans un ballon de 250 centimètres cubes environ, et dure une dizaine de minutes. On ajoute alors 10 centimètres cubes d'une dissolution saturée d'acétate de soude cristallisé dans de l'acide acétique à 8 degrés B., puis de l'eau de manière à obtenir de 40 à 50 centimètres cubes de liqueur; on continue de faire bouillir, et on ajoute enfin 2 à 3 grammes d'oxalate d'ammoniaque, en cessant de chauffer dès que celui-ci a disparu. On laisse déposer, on décante sur un filtre la liqueur claire, et on lave le résidu insoluble à plusieurs reprises avec de l'eau distillée.

Quand la liqueur est froide, on y verse 20 centimètres cubes d'une solution de citrate d'ammoniaque destinée à maintenir en dissolution le fer et l'alumine, tandis qu'on précipite l'acide phosphorique par un excès de liqueur magnésienne. Le volume final doit être de 200 centimètres cubes contenant 40 à 50 centimètres cubes d'ammoniaque à 22 degrés; ces proportions sont nécessaires si on ne veut pas entraîner de la magnésie en excès. Le phosphate ammoniaco-magnésien, après un repos d'au moins 12 heures, est séparé et traité comme nous l'avons dit (p. 84).

2° Supposons maintenant que le phosphate contienne un grand excès de chaux par rapport à l'acide phosphorique. Dans ce cas, il se précipite toujours une certaine quantité de citrate de chaux, ce qui rend le dosage de l'acide phosphorique absolument inexact; il faut alors se débarrasser de la chaux, et on le fait en la précipitant à l'état de sulfate.

Voici comment on s'y prend : Le phosphate étant, comme précédemment, dissous dans l'acide chlorhydrique, on amène son volume à 25 ou 30 centimètres cubes et on laisse refroidir. On ajoute alors un léger excès d'acide sulfurique dilué, puis 50 à 60 centimètres cubes d'alcool à 92 degrés; on agite et on laisse

reposer quelque temps; la chaux se précipite entièrement à l'état de sulfate qu'on jette sur un filtre où on le lave avec un mélange formé de 1 partie d'eau, 2 d'alcool et 2 à 3 d'acide chlorhydrique. La liqueur débarrassée de la chaux, et réunie aux eaux de lavage du sulfate, est alors chauffée au bain de sable de manière à éliminer l'alcool : on est alors ramené au cas précédent, et le dosage de l'acide phosphorique peut s'effectuer comme nous l'avons indiqué.

La chaux est dosée en même temps; on dessèche le filtre qui contient le sulfate et on détache celui-ci; on brûle le filtre dans un creuset de platine et l'on arrose la cendre qui en provient avec quelques gouttes d'acide nitrique et une goutte d'acide sulfurique, de manière à transformer en sulfate le sulfure qui aurait pu se produire; après quoi l'on ajoute la masse principale de sulfate, on calcine au rouge sombre et on pèse. On déduit de ce poids la chaux totale, dont il faudra faire deux parts : celle qui était combinée à l'acide carbonique et celle qui était unie à l'acide phosphorique.

Fer et alumine. — La dissolution qui contient le fer et l'alumine est mélangée avec un excès de sulfhydrate d'ammoniaque et un peu d'acide tartrique, saturée d'ammoniaque, et abandonnée pendant quelques heures à 60-70 degrés; le fer se dépose entièrement et seul, à l'état de sulfure, l'acide tartrique empêchant la précipitation de l'alumine. On filtre et on lave le sulfure de fer avec de l'eau chaude contenant un peu de sulfhydrate d'ammoniaque, en ayant soin de couvrir l'entonnoir pour préserver autant que possible le sulfure du contact de l'air. On continue le lavage sans interruption jusqu'à ce qu'il soit complet, et alors on dissout le filtre avec son contenu dans de l'acide chlorhydrique; on chauffe jusqu'à disparition complète de l'odeur d'hydrogène sulfuré; on filtre la liqueur, on lave le filtre, et la liqueur claire est bouillie avec un peu d'acide nitrique pour peroxyder le fer. Enfin on précipite le sesquioxyde de fer par l'ammoniaque.

On dose l'alumine en évaporant à sec la liqueur qui la contient, et calcinant le résidu au rouge dans une capsule de platine ouverte, pour détruire l'acide tartrique et brûler le charbon qui provient de sa décomposition. Il reste de l'alumine qu'il n'y a plus qu'à peser.

On peut aussi précipiter ensemble le fer et l'alumine; à cet effet, la liqueur qui les contient est évaporée à sec, et calcinée pour détruire les sels ammoniacaux. Le résidu est repris par de l'acide chlorhydrique, et la liqueur filtrée additionnée d'un excès d'ammoniaque qui précipite le fer et l'alumine. Ce précipité est déposé sur un filtre, lavé à l'eau bouillante, puis calciné, séché et pesé.

Pour séparer le fer de l'alumine, le mieux est alors d'employer la méthode de Deville. Le mélange, placé dans une nacelle de porcelaine, est introduit dans un tube de même matière traversé par un courant d'hydrogène sec et chauffé au rouge vif. Quand le sesquioxyde de fer est réduit, on laisse refroidir dans l'hydrogène, et on substitue alors à ce gaz un courant d'acide chlorhydrique gazeux qui transforme le fer en chlorure et laisse l'alumine inaltérée. Il suffit donc de peser la nacelle pour avoir le poids de l'alumine, et par différence on déduira la quantité d'oxyde de fer.

La détermination du fer et de l'alumine dans les phosphates de chaux est

extrêmement importante, la présence de ces éléments dans un phosphate étant corrélative de son origine fossile.

Partie insoluble. — Enfin la portion insoluble dans les acides peut contenir de l'argile, de la silice et de la pyrite; on la traite par l'acide hypochloreux jusqu'à décoloration complète, en opérant à froid, de manière à ne point dissoudre l'alumine de l'argile. Dans la liqueur on dose le soufre par le chlorure de baryum; quant au mélange de sable et d'argile, nous verrons, en étudiant les silicates, comment on peut l'analyser.

ANALYSE DE QUELQUES PHOSPHATES NATURELS

	LOT	ESTRAMADURE
Humidité	4,29	1,25
Acide phosphorique	33,05	34,63
Chaux	47,09	41,15
Silice	2,71	12,37
Fluorure de calcium	»	6,80
Alumine, oxyde de fer	1,00	»
Magnésie, chlore, acide carbonique	12,86	3,80
	100,00	100,00

PHOSPHATES CONTENANT DES CHLORURES ET DES FLUORURES

Beaucoup de matières phosphatées naturelles contiennent du chlore et du fluor : nous citerons notamment les os, coquilles, écailles, dents, les apatites, etc. Voici comment on opère pour déceler et doser ces éléments.

Chlore. — Son dosage ne présente pas de difficulté spéciale, aucune des matières contenues dans ces substances ne s'opposant à sa précipitation par le nitrate d'argent. On traite 4 à 5 grammes du phosphate porphyrisé par de l'acide nitrique étendu, et on laisse en contact pendant plusieurs heures. La liqueur est séparée par filtration du résidu qu'on lave soigneusement avec de l'eau froide; enfin dans la liqueur obtenue le chlore est précipité comme d'habitude par le nitrate d'argent.

Fluor. — Le dosage du fluor est plus délicat, et il convient d'abord de le rechercher qualitativement; nous avons déjà indiqué qu'on y arrive en attaquant une petite portion du minéral réduit en poudre par de l'acide sulfurique dans un vase de platine recouvert d'une lame de verre, la face de celle-ci qui regarde l'intérieur ayant été enduite d'un vernis sur lequel on a tracé quelques traits, de manière à mettre le verre à nu. Si la substance contient du fluor, le verre sera rongé, et en enlevant le vernis les traits se trouveront gravés sur le verre; toutefois, comme certaines des substances examinées peuvent contenir de la silice, il peut arriver que le fluor passe en entier à l'état de fluorure de silicium qui se dégage, et que le verre ne soit pas attaqué ; mais ce gaz fumant

abondamment à l'air, on pourra encore dans ce cas conclure à la présence du fluor.

Voici maintenant comment on opère pour procéder au dosage.

On traite 10 grammes de matière porphyrisée par de l'acide acétique pur; on laisse en digestion pendant plusieurs heures, et au bout de ce temps on décante l'acide pour le remplacer par du liquide neuf. On dissout de cette manière les carbonates et les phosphates.

Le résidu lavé, puis séché, est ensuite chauffé lentement au rouge sombre, après avoir été mélangé avec sept à huit fois son poids de silice très divisée, obtenue par exemple en décomposant par l'eau le fluorure de silicium; on peut éliminer ainsi toute trace d'eau et de matière organique. Cela fait, la matière est introduite chaude dans un tube T d'une forme spéciale (fig. 41) et on lui ajoute 25 centimètres cubes d'acide sulfurique pur et monohydraté; on ferme rapidement, et au moyen de l'aspirateur représenté à droite de la figure, on fait passer dans l'appareil un courant d'air qui, grâce aux tubes a et a', dont le premier est rempli de ponce potassique, le second de ponce sulfurique, arrive pur et sec sur la matière.

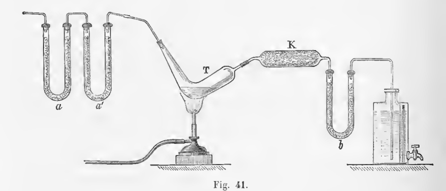


Fig. 41.

Sous l'influence de l'acide sulfurique et en présence de la silice, le fluorure de calcium donne naissance à du fluorure de silicium qui se dégage en totalité et qu'on recueille dans l'ampoule K remplie de ponce imbibée d'une solution de soude à 10 p. 100. L'absorption est tellement parfaite qu'elle a lieu seulement de proche en proche, les premières portions de ponce absorbant totalement le fluorure.

Quant au tube en U, b, qui est rempli de ponce sulfurique, il est destiné à absorber la vapeur d'eau provenant de K; on peut, si l'on veut, le faire suivre d'un autre tube rempli de même matière et destiné à absorber la vapeur d'eau qui peut venir de l'aspirateur; on chauffe deux à trois heures à 20 degrés, de manière à faire passer dans K la totalité du fluorure, après quoi on détache le système K b, que l'on pèse. L'augmentation de poids est due au fluorure de silicium fixé; on en déduit la quantité de fluor correspondante.

La composition des os est très variable; voici quelques chiffres extraits du mémoire de M. Fremy :

COMPOSITION DE DIVERS OS

OS	CENTIÈMES DE CENDRES	PHOSPHATE DE CHAUX.	PHOSPHATE DE MAGNÉSIE.	CARBONATE DE CHAUX.
Fœtus de 7 mois	59,60	»	»	»
Garçon de 2 mois	65,32	»	»	»
— de 18 mois	64,60	61,5	»	»
Homme de 40 ans	64,20	56,9	1,3	10,2
Femme de 80 ans	64,60	60,9	1,2	7,5
Homme, partie compacte du fémur.	65,00	»	»	»
— partie spongieuse	61,00	»	»	»
Bœuf	70,40	61,4	1,7	8,6
Dindon	67,70	63,8	1,2	5,6
Raie	30,00	27,7	traces	4,3

D'après Ruitz, 100 parties d'os frais humains sont constituées par 28,76 de matières organiques et 71,24 de matières minérales, se décomposant ainsi :

Phosphate tribasique de chaux	84,4	87,7
— — de magnésie	1,7	1,7
Carbonate de chaux	8,9	9,1
Fluorure de calcium	4,9	3,0
	100,0	100,5

Pour les dents, l'ivoire, l'émail et le cément présentent des compositions différentes ; voici les résultats trouvés par Berzélius :

	IVOIRE	
	HOMME	BOEUF
Matière organique (osséine.)	28,0	31,0
Matière grasse	»	»
Phosphate de chaux et fluorures	64,3	63,15
Phosphate de magnésie	1,0	2,07
Carbonate de chaux	5,3	1,38
Sels alcalins	1,4	2,40
	100,00	100,00

	ÉMAIL (homme)
Phosphate de chaux	80 à 90
— de magnésie	1 à 2
Carbonate de chaux	4 à 9
Fluorure de calcium	3 à 4

	CÉMENT	
	HOMME	BOEUF
Matière organique	29,42	26,2
Phosphate de chaux	cendres 70,58	60,7
— de magnésie		1,2
Carbonate de chaux		2,9
	100,00	

PYROMORPHITE OU PLOMB PHOSPHATÉ

La composition de ce minéral, quand il est pur, peut être représentée par la formule 3 $(PbO,PhO^5) + PbCl$; l'acide phosphorique peut être remplacé par de l'acide arsénique, et le chlorure de plomb par du chlorure de calcium : c'est une apatite à base de plomb, quelquefois colorée par du fer ou du chrome.

Chlore. — Le chlore se dose en dissolvant la matière dans l'acide nitrique étendu et précipitant par le nitrate d'argent.

Plomb. — Si la substance ne contient pas de chaux, on peut la mettre, après l'avoir porphyrisée, en digestion avec de l'acide sulfurique de concentration moyenne, puis après évaporation de la majeure partie de l'eau ajouter de l'alcool; le sulfate de plomb se sépare complètement, on le recueille sur un filtre et on le traite comme nous l'avons indiqué.

Arsenic. — La liqueur filtrée est alors chauffée au bain de sable, pour la débarrasser de l'alcool; puis, pendant qu'elle est encore chaude, on y fait passer un courant d'acide sulfhydrique qu'on maintient pendant le refroidissement, et on abandonne la liqueur à elle-même pendant un jour en vase fermé. On décante enfin sur un filtre où l'on réunit le sulfure d'arsenic.

Après lavage, on introduit le sulfure et le filtre dans un petit ballon avec un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse que l'on chauffe en ajoutant de temps à autre un peu de chlorate de potasse. Il se produit une réaction assez vive, et au bout d'un temps très court la dissolution du filtre, du sulfure d'arsenic et du soufre en excès est complète. Pour doser l'arsenic dans la liqueur, on la neutralise par l'ammoniaque, ce qui ne doit produire ni trouble ni précipité, et on y verse une solution magnésienne ; on laisse déposer l'arséniate ammoniaco-magnésien pendant douze heures, pendant un plus long temps si la quantité de précipité est petite, puis on rassemble celui-ci sur un filtre taré où on le lave avec de l'eau ammoniacale au dixième, car il n'est pas insoluble dans l'eau; finalement on le pèse après dessiccation à 100 degrés.

Fer. — La liqueur d'où l'on a précipité l'arsenic, traitée par de l'ammoniaque, laisse déposer du sulfure de fer contenant quelquefois un peu de chrome. On filtre pour séparer le précipité, on concentre le liquide et on y précipite l'acide phosphorique par une liqueur magnésienne.

Si le minéral renferme de la chaux, on le dissout dans l'acide nitrique et, après avoir étendu la liqueur, on précipite d'abord le plomb par l'hydrogène sulfuré, puis la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, enfin l'acide phosphorique par la liqueur magnésienne.

CHAPITRE XIII

COMPOSES DIVERS

FER CHROMÉ

Ce minéral renferme toujours, outre le fer et le chrome, de la silice et de l'alumine et souvent de petites quantités de magnésie, de chaux et de manganèse. On peut, après l'avoir réduit en poudre extrêmement fine, l'attaquer par le bisulfate de potasse fondu (4 parties), en chauffant d'abord doucement pour éviter un boursouflement qui ferait sortir la matière du creuset, puis au rouge en maintenant longtemps cette température; on laisse refroidir, on ajoute à la matière le double de son poids d'un mélange à parties égales de nitre et de carbonate de soude et l'on chauffe jusqu'à fusion complète de manière à transformer en chromate tout le sesquioxyde de chrome. Malgré cela il arrive fréquemment de retrouver après l'attaque des petits grains de fer chromé inaltérés, aussi est-il préférable d'avoir recours au mélange d'acide nitrique et de chlorate de potasse (p. 113); on évapore la liqueur presque à sec pour rendre la silice insoluble, on reprend par l'eau chargée nitrique, on sépare la silice sur un filtre et on la pèse après l'avoir lavée, séchée et calcinée.

On neutralise avec précaution par le bicarbonate de soude la liqueur étendue d'eau, l'alumine et l'oxyde de fer se précipitent, on les laisse déposer une heure ou deux, puis on décante la liqueur claire sur un filtre, on lave le précipité par décantation, et finalement on le fait tomber sur le filtre où l'on achève de le laver avec de l'eau tenant du bicarbonate de soude en dissolution. Ce dépôt renferme l'alumine et le sesquioxyde de fer, que l'on peut séparer par voie sèche ou par voie humide. Nous allons indiquer le dernier procédé, renvoyant pour l'autre à l'analyse des silicates (260).

Le mélange des oxydes est dissous dans l'acide chlorhydrique; on peut alors évaluer volumétriquement le fer au moyen du permanganate de potasse par la méthode de Margueritte (p. 115), mais il est difficile de doser ensuite l'alumine dans la liqueur; il faut alors, pour en obtenir le poids par différence, calciner préalablement le mélange des deux sesquioxydes, ce qui a le grave inconvénient de rendre l'attaque par l'acide chlorhydrique extrêmement longue, sinon impossible, et oblige d'avoir recours, soit à l'acide sulfurique concentré et chaud, soit à la fusion avec le bisulfate de potasse.

La séparation de l'alumine et du sesquioxyde de fer s'effectue plus ordinai-

rement en versant goutte à goutte la dissolution chlorhydrique des deux oxydes dans une dissolution bouillante d'hydrate de potasse assez concentrée, en ayant soin d'agiter ; la potasse précipite les deux sesquioxydes, elle devrait redissoudre toute l'alumine, mais quand le mélange contient une petite quantité d'alumine mélangée à beaucoup d'oxyde de fer, comme c'est ici le cas, celui-ci retient toujours une certaine quantité d'alumine, en sorte qu'après avoir lavé le précipité il faut le redissoudre et reprécipiter le fer par l'ammoniaque; la liqueur claire qu'on obtient ainsi contient toujours de l'alumine, et il faut répéter la précipitation trois ou quatre fois avant d'avoir une séparation suffisante; en outre l'oxyde de fer retient toujours de la potasse que les lavages sont impuissants à lui enlever. L'oxyde de fer précipité se polymérise rapidement, en sorte que les dissolutions successives sont souvent longues à effectuer et rendent parfois le procédé impraticable. Quant à l'alumine, on la précipite dans la liqueur qui la contient, par l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque.

— Une autre méthode qui donne de meilleurs résultats, consiste à ajouter de l'acide tartrique à la dissolution ferro-aluminique, et à précipiter ensuite par l'ammoniaque ; mais ici encore l'oxyde de fer retient de l'alumine. On facilite les lavages en traitant l'oxyde de fer par le sulfhydrate d'ammoniaque, qui le transforme en sulfure plus facile à laver. Quant à l'alumine, on la dose en évaporant à sec, et calcinant au moufle, de manière à détruire l'acide tartrique introduit (Deville).

On voit quelles difficultés on éprouve à séparer par voie humide le fer de l'alumine ; aussi, toutes les fois qu'on voudra une séparation rigoureuse des deux oxydes on devra recourir à la voie sèche en attaquant le mélange successivement par l'hydrogène, puis par l'acide chlorhydrique (p. 272).

Chrome. — Chaux. — Magnésie. — Le fer et l'alumine étant éliminés de la liqueur, celle-ci contient encore le chrome, la magnésie et la chaux. On sature le bicarbonate de soude par l'acide sulfurique, on ajoute de l'ammoniaque, puis on traite par un courant d'hydrogène sulfuré qui réduit l'acide chromique, et l'on rend la réduction complète en chauffant à l'ébullition. L'oxyde obtenu retient toujours un peu d'alcali et de sels alcalins : aussi faut-il, après lavage, le redissoudre dans l'acide chlorhydrique d'où on le reprécipite par l'ammoniaque, pour le laver de nouveau, le sécher et le calciner. Enfin, dans la liqueur, on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque et ensuite la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

COMPOSITION DU FER CHROMÉ

	BALTIMORE	SCHELLAND
Sesquioxyde de chrome	63,40	36,0
— de fer	30,00	37,0
Alumine	2,00	21,5
Silice	2,20	5,0
Chaux	2,00	»
	99,60	99,5

FER TITANÉ

Le fer titané pur aurait pour formule $FeO, TiO^2 + nFe^2O^3$, mais il contient fréquemment un peu d'oxyde de manganèse avec de la chaux et de la magnésie. On peut en déterminer la composition par plusieurs procédés :

1° On attaque le minéral parfaitement porphyrisé par de l'acide chlorhydrique, après l'avoir préalablement soumis à un courant d'hydrogène pur et sec, un peu au-dessus du rouge sombre, pendant au moins deux heures, afin de réduire l'oxyde de fer, et laissant refroidir dans l'hydrogène; mais, même après une réduction bien conduite, tout le fer n'est pas dissous par l'acide très étendu que l'on emploie, et il en reste toujours dans l'acide titanique où il faut le rechercher de nouveau ; aussi est-il préférable d'opérer d'après la méthode suivante fréquemment employée pour séparer l'acide titanique du sesquioxyde de fer :

Elle consiste à traiter la dissolution étendue qui contient les deux oxydes par de l'hyposulfite de soude, qui précipite tout l'acide titanique à l'état de pureté et en particulier bien exempt de fer; si le fer titané contenait du manganèse et des terres, le mieux serait de faire traverser la dissolution par un courant d'hydrogène sulfuré, en saturant progressivement par l'ammoniaque, de manière à précipiter l'acide titanique, le fer et le manganèse, qui entraîneraient en partie la chaux et la magnésie. Le précipité lavé à froid par décantation est mis en suspension dans de l'eau et traité par l'acide sulfureux qui dissout tout, excepté l'acide titanique et un peu de soufre, ce qui n'a pas d'inconvénient, puisqu'il faut calciner l'acide titanique avant de le peser. Dans la liqueur on sépare le fer du manganèse et des terres.

COMPOSITION DE QUELQUES FERS TITANÉS

	I	II
Acide titanique	59,00	39,04
Protoxyde de fer	35,00	27,23
Sesquioxyde de fer	4,25	29,16
Oxyde de manganèse	1,65	0,21
Chaux	»	0,96
Magnésie	»	2,40
	99,90	98,90

SPINELLE

Le spinelle MgO, Al^2O^3 renferme parfois un peu de protoxyde de fer qui remplace isomorphiquement de la magnésie et de la silice; s'il est coloré en rouge (*rubis balais*), il contient quelques centièmes de sesquioxyde de chrome.

Analyse. — On le réduit en poudre impalpable dans un mortier d'acier, et afin de le débarrasser du fer introduit ainsi, on fait digérer la poudre pendant quelque temps avec de l'acide chlorhydrique étendu; puis après l'avoir lavée et séchée, on la fond avec au moins six fois son poids de bisulfate de

potasse qu'on maintient très longtemps à la température du rouge à laquelle il commence à perdre de l'acide anhydre.

Quand l'attaque est complète, on laisse refroidir la masse, on la reprend par de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique, ensuite on ajoute de l'acide nitrique et on fait bouillir de manière à chasser tout le chlore. La dissolution est alors évaporée à sec et le résidu chauffé au bain de sable à une température de 200 à 250 degrés, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide nitrique, et que l'on commence à apercevoir des vapeurs nitreuses. Le résidu sec est alors humecté avec du nitrate d'ammoniaque et chauffé jusqu'à cessation de vapeurs ammoniacales, puis repris par de l'eau : toute la magnésie se dissout et passe dans la liqueur où on la dose. L'alumine reste comme résidu ; on la calcine après lavage et on la pèse.

L'alumine ainsi séparée peut contenir du chrome; pour s'en assurer, on la redissout dans de l'acide nitrique et du chlorate de potasse par la méthode de Storer; de cette manière, tout le chrome est oxydé et on le reprécipite par la méthode de M. Baubigny.

BORATE DE SOUDE

On falsifie le borate de soude avec du sel marin, de l'alun ou du sulfate de soude. Le nitrate d'argent permet de reconnaître la présence du sel marin, le chlorure de baryum celle de l'acide sulfurique, enfin l'ammoniaque donne, s'il y a de l'alun, un précipité blanc gélatineux d'alumine. Le procédé le plus simple d'analyse consiste à déterminer l'acide borique au moyen de la méthode indiquée par M. A. Ditte, qui est très exacte et d'une application très générale.

Dosage du bore. — *Méthode de M. A. Ditte.* — On dissout un poids déterminé de borax et on y ajoute un peu d'ammoniaque, puis un excès d'une dissolution saturée de chlorure de calcium pur. Le tout étant placé dans un petit creuset de platine, on évapore à sec, puis quand la matière est sèche on introduit dans le creuset un mélange à équivalents égaux de chlorures de potassium et de sodium purs et secs; on continue alors à chauffer, lentement d'abord, pour laisser à l'eau du chlorure de calcium le temps de s'échapper, puis plus fortement, de manière à fondre le mélange. Dans la masse fondue, le borate de chaux formé gagne le fond, se dissout en partie, et si l'on maintient le fond du creuset à une température plus élevée que la partie supérieure, il se transporte peu à peu, se dissolvant à la partie inférieure pour venir à la région supérieure plus froide se déposer en cristaux qui s'agglomèrent sous forme d'un anneau, un peu au-dessus de la surface du liquide.

Tout le borate de chaux se trouve ainsi transporté sans qu'il en reste trace dans la substance fondue, et comme les cristaux qui se forment dans cette circonstance ont une composition fixe CaO, BoO^3, on conçoit que si on peut les recueillir et les peser, le dosage sera effectué. Pour y parvenir le creuset est placé dans un entonnoir, celui-ci dans un verre conique et le tout rempli d'eau distillée. Si alors on retourne le creuset qui doit être complètement immergé

l'orifice en bas, le chlorure de calcium et le chlorure de sodium se dissolvent, tandis que les cristaux de borate de chaux insolubles restent suspendus au fond de l'entonnoir. La dissolution s'effectue rapidement grâce au dispositif employé qui permet à l'eau saturée de gagner le fond du verre et qui est continuellement remplacée par de l'eau non saturée. On fait tomber le borate sur un filtre, on le lave et on le sèche. Son poids permettra de calculer celui de l'acide borique.

BORATE DE CHAUX

Etat naturel. — C'est aujourd'hui l'une des sources les plus importantes d'acide borique, surtout depuis la découverte des importants gisements d'Asie Mineure qui contiennent un borate correspondant à la formule $3CaO, 4BoO^3 + 6HO$. Les dosages ont en effet montré qu'il est formé par :

	TROUVÉ	CALCULÉ
	—	—
Chaux	32,0	30,2
Acide borique	50,1	50,4
Eau	17,9	19,4
	100,0	100,00

Analyse. — On le dissout dans l'acide chlorhydrique étendu et tiède. On sépare, s'il y a lieu, le dépôt insoluble qui est constitué par de la silice qu'on sépare et qu'on pèse avec les précautions convenables. Dans la liqueur, on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque et l'ammoniaque; le précipité est séparé, lavé, séché et converti en carbonate que l'on pèse. Dans la liqueur filtrée, enfin, on verse du phosphate de soude et un excès d'ammoniaque qui précipite la magnésie.

Pour doser l'acide borique on dissout le borate dans l'acide chlorhydrique, et on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque. Après séparation de celle-ci, on évapore la liqueur à sec pour détruire le carbonate d'ammoniaque, on reprend par l'eau et l'acide chlorhydrique et on continue l'analyse comme plus haut (p. 256).

Quant à l'eau on la déterminera en calcinant au creuset de platine 5 grammes du minéral.

Enfin certains borates renferment de la soude et du chlorure de magnésium. Pour doser ces substances, on fait bouillir 100 grammes de la matière avec de l'eau, on filtre et on lave le résidu; puis on évapore la liqueur de manière à la réduire à un petit volume, et quand elle est refroidie on y ajoute de l'acide sulfurique dilué, on continue l'évaporation, on calcine et on pèse : on a ainsi le poids des sulfates de soude et de magnésie. On a déterminé plus haut la magnésie; on la convertit en sulfate, et par différence on a le sulfate de soude.

COMPOSITION D'UN BORATE DE CHAUX DU PÉROU

Acide borique	55,0
Chaux	13,2
Eau	20,4
Silice	5,5
Soude	4,9
Chlorure de magnésium	0,9
	99,9

CHROMATE DE PLOMB

Falsifications. — Il est souvent falsifié avec des matières sans valeur, telles que les sulfates de baryte, de plomb, de chaux, de la craie, de la terre de pipe.

Analyse. — On commence par réduire la substance en poudre fine, puis on en introduit 10 grammes dans un ballon où on l'attaque par l'acide chlorhydrique concentré et chaud, en très léger excès afin de ne pas attaquer la terre de pipe, enfin on ajoute de l'alcool. L'acide chlorhydrique réduit l'acide chromique à l'état de sesquichlorure de chrome qui colore la liqueur en vert; quant au plomb, il est transformé en chlorure qui, presque insoluble dans l'alcool, se précipite. Une fois l'attaque terminée, on décante dans une capsule; on lave le ballon à plusieurs reprises avec de l'alcool, qu'on ajoute à la liqueur principale.

Celle-ci renferme avec le chlorure de chrome un peu de chlorure de plomb et du chlorure de calcium; on précipite la majeure partie de plomb par l'acide sulfurique, on sépare le sulfate de plomb, et quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque enlèvent enfin les dernières traces de ce métal qui pourraient rester en dissolution. La liqueur complètement débarrassée du plomb est portée à l'ébullition et additionnée d'un mélange d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque, il se forme un dépôt d'oxyde de chrome qui, après avoir été lavé et séché, est fondu avec trois fois son poids d'un mélange de nitrate et de carbonate de potasse; on reprend par l'eau qui dissout le chromate de potasse formé, laissant insoluble le carbonate de chaux qu'on sépare, et qui après lavage est calciné et pesé. Le chromate de potasse est traité par l'acide chlorhydrique et l'alcool de manière à transformer l'acide chromique en sesquioxyde de chrome, on fait bouillir la liqueur qui devient vert émeraude, finalement on chasse l'alcool par évaporation, et on précipite le chrome par l'ammoniaque, puis on chauffe de manière à chasser l'ammoniaque libre, qui dissoudrait un peu d'oxyde de chrome. L'oxyde hydraté est lavé, puis desséché, enfin on le calcine dans un creuset de platine fermé et on le pèse.

Le résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique, contenant, outre le chlorure de plomb, des sulfates de chaux, de baryte et de plomb, est épuisé par l'eau bouillante qui dissout le sulfate de chaux, et dans la liqueur on dosera la chaux et l'acide sulfurique.

La partie insoluble dans l'eau bouillante est mise à digérer à chaud avec de

l'eau chargée d'ammoniaque et de tartrate d'ammoniaque; le sulfate de plomb se dissout, et dans la liqueur filtrée on dose le plomb et l'acide sulfurique. Enfin la portion qui n'a pas été attaquée peut contenir du sulfate de baryte et de l'argile; on la traite au rouge par un excès de carbonate de soude qui décompose le sulfate de baryte et le silicate d'alumine, puis on reprend par l'eau qui laisse insolubles l'alumine et le carbonate de baryte; mais l'acide chlorhydrique étendu les dissout et donne une liqueur dans laquelle on sépare l'alumine d'avec la baryte, tandis que la première liqueur renferme la silice et l'acide sulfurique, et on peut les y retrouver.

Cette méthode permet de doser rigoureusement le chrome contenu dans la substance; pour la recherche des falsifications qu'elle peut contenir, elle est surtout qualitative et ne permet qu'un dosage approximatif; c'est seulement après avoir constaté la présence d'un certain nombre des impuretés que nous avons indiquées qu'il sera possible d'imaginer une méthode précise de séparation.

MOLYBDATE DE PLOMB

Attaque. — Le minéral bien porphyrisé est mélangé intimement avec cinq parties de carbonate de soude, et introduit dans un creuset de platine que l'on chauffe dans un four à coupeller jusqu'à fusion parfaite, que l'on maintient pendant environ un quart d'heure en agitant fréquemment avec une spatule. La masse refroidie est reprise par l'eau bouillante qui dissout le molybdate de soude et l'excès de carbonate alcalin; le résidu insoluble est formé de carbonate de plomb et d'un peu d'oxyde de fer que le molybdate contient toujours.

Dosage du molybdène. — Dans la liqueur molybdique, on décompose le carbonate alcalin par l'acide nitrique, on laisse reposer 24 heures afin de permettre à tout l'acide carbonique de se dégager, puis on précipite l'acide molybdique au moyen du nitrate de protoxyde de mercure, le molybdate mercureux étant totalement insoluble dans la liqueur. On obtient ainsi un précipité jaune, volumineux, qui diminue peu à peu de volume; on le recueille sur un filtre taré, on le lave avec la liqueur qui a servi à le précipiter, préalablement étendue d'eau, enfin on le dessèche à 100 degrés et on le pèse. Cela fait, on détache du filtre la majeure partie du précipité, on la pèse, puis on la chauffe dans un creuset au milieu d'une atmosphère d'hydrogène qui la transforme en oxyde de molybdène qu'on pèse à son tour, et du poids duquel on déduit celui de l'acide molybdique contenu dans la masse totale de molybdate de mercure.

Plomb. — Quant au plomb, on le recherchera dans le précipité insoluble dans le carbonate de soude fondu. On traite cette matière par l'acide sulfurique, on sépare et on pèse le sulfate de plomb. Dans la liqueur, on recherchera ensuite le fer.

CHAPITRE XIV

SILICATES

La silice en se combinant aux bases donne des matières qui constituent la majeure partie de l'écorce terrestre solide. Presque toutes les *pierres* sont constituées par des silicates plus ou moins complexes : tels sont les gneiss, les porphyres, les granits, etc.

A côté des roches, on trouve, parfois en très grandes masses, des minéraux silicatés anhydres, comme les feldspaths, les grenats, les pyroxènes, ou hydratés comme les kaolins et les argiles de toutes espèces, les calamines, le talc, etc.

Enfin, à côté des roches et des minéraux silicatés, il existe des substances industrielles constituées par des silicates à composition très variable, dont quelques-unes, telles que les porcelaines et les poteries, sont obtenues à l'aide de silicates naturels plus ou moins purs, tandis que d'autres, comme les verres de toute nature, sont fabriquées au moyen de sables siliceux et de matières pouvant donner des bases susceptibles de s'unir à la silice pour former des matières fusibles. Les laitiers des fours métallurgiques peuvent être considérés comme appartenant à cette dernière catégorie.

ANALYSE PAR VOIE MOYENNE

On comprend quel intérêt présente l'analyse des silicates. De nombreux procédés ont été proposés : un seul est généralement suivi, tant à cause de sa généralité qu'en raison de l'exactitude des résultats auxquels il conduit : c'est la méthode dite de la *voie moyenne*, due à H. Sainte-Claire Deville, et qui est applicable à beaucoup de substances autres que les matières silicatées. La voie moyenne est caractérisée par un certain nombre de conditions qui sont les suivantes. Nous l'exposerons en suivant les indications précises que l'illustre chimiste a données dans ses mémoires.

I. — EMPLOI EXCLUSIF DE RÉACTIFS GAZEUX OU VOLATILS. — Ils sont de beaucoup préférables à tous les autres, car leur emploi permet à la fin d'une analyse de se débarrasser de l'eau et de tous les réactifs introduits, en sorte que si on a bien opéré, le résidu doit être nul ou insensible. Dans le cas contraire on découvre une erreur ou un élément dont on ignorait l'existence, qui, avec d'autres réactifs, auraient pu passer inaperçus.

II. — INALTÉRABILITÉ DES RÉACTIFS. — On doit se défier des réactifs qu'il est difficile d'obtenir purs : carbonate de soude, de baryte, acide fluorhydrique, etc., ou qu'il est malaisé de conserver, comme l'ammoniaque qui est toujours en partie carbonatée.

III. — EMPLOI DE LA CHAUX POUR L'ATTAQUE. — Les qualités que doit posséder une matière servant à l'attaque des minéraux sont : fixité absolue, dosage simple, préparation facile à l'état pur; la chaux remplit à merveille toutes ces conditions.

IV. — SIMPLICITÉ DE LA PRÉPARATION MÉCANIQUE. — Toute opération mécanique lente et pénible est une cause d'erreurs, pertes de matière, fixation d'humidité, etc. La voie moyenne n'utilise la préparation mécanique que dans des conditions où les causes d'erreurs précédentes n'entachent pas les résultats.

V. — MULTIPLICITÉ DES PESÉES. — Tous les appareils utilisés sont tarés, en sorte qu'il est possible de suivre les opérations, et grâce à la multiplicité des pesées d'avoir des vérifications précieuses.

VI. — DÉCOMPOSITIONS PROGRESSIVES SOUS L'ACTION DE LA CHALEUR. — Les sels métalliques opposent à la décomposition par la chaleur une résistance variable avec la nature de leur acide et de leur base. C'est surtout avec les nitrates que cette variabilité est la plus marquée, à tel point qu'il est possible de les diviser en un certain nombre de groupes tels que dans la suite des températures certains d'entre eux résistent à la décomposition alors que d'autres sont décomposés; comme d'ailleurs l'acide qui provient de cette décomposition est volatil et instable, aucun équilibre n'est à redouter, et la décomposition, quand elle aura commencé à une température déterminée, sera totale. Deville classe les nitrates en trois catégories.

1° Nitrates qui abandonnent leur acide nitrique à une température peu supérieure à celle de l'eau bouillante : à cette classe appartiennent le nitrate de fer qu'on peut à peine évaporer sans décomposition ; le nitrate d'alumine qui se décompose à 140 degrés ; le nitrate de bismuth, etc.

2° Nitrates qui abandonnent leur acide à une température peu élevée avec production de vapeurs nitreuses et formation de suroxydes : à ce groupe appartient le nitrate de manganèse qui dès 140 degrés dépose des flocons bruns de bioxyde, et dont la décomposition est rapide à 155 degrés. Les sels de nickel et de cobalt se comportent de la même manière, mais à une température plus élevée.

3° Nitrates qui se décomposent en perdant de l'acide nitrique avec formation de sous-nitrates entre 250 et 350 degrés : tel est le cas du nitrate de magnésie dont la dissolution saturée bout à 170 degrés en dégageant de l'eau pure. De 210 à 310 degrés il se dégage un peu d'acide nitrique; enfin vers 330 degrés apparaît l'acide hypoazotique.

4° Nitrates résistant à toute décomposition à la température maxima pro-

duite par le bain d'huile : ce sont les nitrates alcalins et alcalino-terreux, puis quelques nitrates métalliques.

La méthode que nous allons indiquer pour l'analyse des silicates montre tout le parti que l'on peut tirer de cette inégale résistance des nitrates à l'action de la chaleur; on conçoit que dans d'autres recherches du même genre, les mêmes principes soient susceptibles d'application.

APPLICATION DE LA VOIE MOYENNE A L'ANALYSE DES SILICATES

DIVISION DE LA MATIÈRE. — Les silicates étant en général des matières dures, il faut commencer par les pulvériser en employant successivement le mortier d'Abich, puis celui d'agate ; la poudre obtenue, qui doit être très fine, est ensuite passée au tamis de soie, de manière à en séparer les débris qui présenteraient encore un volume trop considérable. On ne saurait assez s'attacher à cette dernière précaution, car en la négligeant on s'expose à augmenter considérablement la durée d'une attaque par la seule présence dans la matière traitée d'un seul grain de grosseur appréciable. Si l'on fait usage du mortier d'acier, on devra débarrasser avec soin la matière pulvérisée des parcelles de fer qu'elle contiendra toujours, soit en y promenant un barreau aimanté, soit par un lavage à l'acide nitrique étendu.

Le silicate à analyser étant réduit à l'état de poudre très fine, deux cas peuvent se présenter : 1° il est attaquable par les acides ; 2° il ne l'est pas.

SILICATES TOTALEMENT DÉCOMPOSÉS PAR LES ACIDES

Ils sont en petit nombre et on ne devra les considérer comme tels que s'ils sont susceptibles de former gelée avec les acides. Ceux pour lesquels la silice se sépare pulvérulente doivent être soumis au procédé d'attaque que nous indiquons plus loin : car même après une longue digestion avec les acides, la silice pulvérulente retient souvent des substances étrangères dont on ne peut constater la présence par le seul aspect du précipité; il faut donc dans chaque cas vérifier que la silice recueillie est bien pure, ce qui exige par exemple une attaque à l'acide fluorhydrique en présence d'un peu d'acide sulfurique.

Certains silicates anhydres comme l'épidote, non attaquables par les acides, le deviennent après avoir été calcinés : on devra faire cet essai dans un vase de platine taré et non pas opérer à l'air, mais dans l'hydrogène ; autrement on s'exposerait à suroxyder le fer et le manganèse, en formant des oxydes salins insolubles dans les acides et par suite à obtenir de la silice impure colorée par ces oxydes. La calcination dans l'hydrogène évite cet inconvénient et, de plus, elle peut fournir dès le début de l'analyse d'utiles renseignements sur l'état d'oxydation de certains métaux, et donner ultérieurement une vérification précieuse des résultats de l'analyse.

SILICATES INCOMPLÈTEMENT DÉCOMPOSÉS PAR LES ACIDES

TRANSFORMATION DU SILICATE EN UN VERRE ATTAQUABLE AUX ACIDES. — **Emploi de la chaux.** — Deville a substitué la chaux aux substances destinées à

attaquer les silicates qu'on employait avant lui, carbonates alcalins, carbonate de baryte, composés fluorés, etc.

Le carbonate de soude fond avec effervescence, et il est difficile d'éviter avec lui les pertes de matière. La séparation de la baryte présente des difficultés, elle peut donner lieu à des pertes de potasse, par exemple, en raison de la température élevée à laquelle l'atttaque doit s'effectuer. L'emploi de l'acide fluorhydrique, dont la pureté, comme d'ailleurs celle des carbonates précités, est difficile à constater, doit être aussi rejeté.

La chaux ne présente aucun de ces inconvénients. On peut l'introduire en quantité pesée, et la comparaison d'un poids de carbonate et du poids de la chaux correspondant apporte une garantie de la pureté de la matière.

A cet avantage capital, la chaux en joint un certain nombre d'autres :

1° Employée en petite quantité, elle donne, avec les matières silicatées ou alumineuses, un verre fusible, parfaitement limpide, et transparent lorsqu'il n'y a pas de métaux colorants, dont la fusion est aussi tranquille que celle du verre ordinaire, parce qu'aucun gaz ne se dégage avant et après sa formation. Cette propriété précieuse fait qu'on peut attaquer 2 ou 3 grammes de silicate dans un creuset plus petit qu'un dé à coudre, et par cela même très facile à porter à une température élevée sur une lampe.

2° La chaux se dose avec une grande exactitude, de sorte qu'on pourra retrouver à 1 milligramme près celle qu'on aura introduite, et par conséquent la doser dans les matières qui en contiennent avec la même rigueur.

3° Une petite quantité de chaux introduite dans un silicate, en le rendant soluble dans les acides, n'en laisse pas moins les alcalis à l'état de combinaison avec la silice, et évite par suite les pertes par volatilisation, comme le montre la vérification suivante faite par Deville. Il prit :

Orthose à base de soude et de potasse	2026,5
Carbonate de chaux, 1025 donnant : chaux	574,0
	2600,5

Après attaque, le verre produit a été calciné, puis fondu sans perte de poids, même légère. Il a été introduit avec son creuset de platine dans deux creusets de même métal, de manière à constituer une triple enveloppe ; le tout enfin a été enfermé dans un bon creuset de terre et chauffé à une température telle que celui-ci est devenu liquide ainsi que les deux creusets de platine extérieurs. Seul le creuset intérieur était à peu près intact, et le verre qui y était contenu pesait encore 2600,5.

4° Enfin grâce à son équivalent peu élevé, la chaux est de toutes les substances qu'on pourrait être tenté d'employer, celle qui, sous le moindre poids, rend le plus facilement les matières silicatées fusibles à basse température et attaquables par les acides.

Préparation de la chaux pure. — La chaux employée s'extrait du marbre; mais, comme les calcaires en apparence les plus purs contiennent toujours des traces d'impuretés, d'oxyde de fer en particulier, on ne peut se contenter de les

calciner. On dissout le marbre blanc dans l'acide nitrique, on évapore à sec et on calcine dans une capsule de platine à une température suffisante pour décomposer un peu de nitrate de chaux, on décompose ainsi certainement les nitrates de fer, etc. On reprend alors par de l'eau distillée, on fait bouillir la liqueur pendant quelque temps, on la filtre et on y verse après refroidissement un excès de carbonate d'ammoniaque concentré. Quand le dépôt est rassemblé, on décante le liquide, et on lave le précipité, d'abord par décantation, puis sur un entonnoir dont la douille est fermée par une mèche de coton, jusqu'à ce que la liqueur qui passe ne renferme plus d'ammoniaque. S'il restait du nitrate d'ammoniaque dans le carbonate de chaux, il se formerait du nitrate de chaux pendant la dessiccation ou au commencement de la calcination, et la perte de poids que ce carbonate accuserait au feu serait fautive, c'est-à-dire dépasserait 44 p. 100 de son poids, mais la calcination laisserait cependant de la chaux pure.

Attaque du silicate. — La matière pulvérisée et calcinée est introduite dans un très petit creuset de platine taré pesant 5 à 6 grammes, et suffisant pour attaquer 2 à 3 grammes de silicate; au-dessus de celui-ci on met du carbonate de chaux pulvérulent, puis le creuset est chauffé à 200 degrés environ, et pesé. On mélange alors son contenu au moyen d'une spatule de platine, et sur une certaine profondeur on sépare la matière des parois du creuset; enfin la spatule étant débarrassée avec un pinceau de la poussière qu'elle a entraînée, le creuset est à nouveau pesé; il ne doit pas avoir diminué de poids, plutôt avoir subi une légère augmentation due à l'eau hygrométrique.

Quant à la quantité de chaux, et par suite de carbonate, nécessaire et suffisante pour l'attaque, elle varie avec la nature du silicate qu'on a dû déterminer au préalable par une expérience préparatoire.

Voici, d'après Deville, les quantités nécessaires à l'attaque de quelques roches ou minéraux :

	QUANTITÉ DE CHAUX	QUANTITÉ CORRESPONDANTE DE CARBONATE
	Pour 1 partie de silicate.	
Verre à bouteilles	0,1 à 0,25	0,2 à 0,3
Roches feldspathiques, porphyres, etc.	0,15 à 0,2	0,3 à 0,4
Feldspaths	0,23	0,4
Silicate d'alumine (disthène)	0,3 à 0,4	0,5 à 0,7
Corindon, aluminates, etc.	0,4 à 0,5	0,8 à 1

En général, la quantité de chaux à ajouter est proportionnelle à la quantité de silice que l'on suppose exister dans la matière; dans l'incertitude, il est préférable de mettre la chaux en excès, mais non en trop grand excès; car, plus il y en a, plus la température nécessaire à la fusion et à la production d'un verre homogène doit être élevée.

La fusion du mélange de silicate et de carbonate de chaux exigeant l'emploi d'une température très élevée, nous décrirons d'abord les principaux appareils qui permettront d'obtenir très facilement ces températures.

FUSION DU MÉLANGE ET TRAITEMENT DU VERRE OBTENU

Après la dernière pesée le creuset est chauffé : 1° de manière à décomposer le carbonate de chaux; 2° de manière à vitrifier le silicate. A cet effet, on le place dans un four convenable : lampe-forge de Deville, four Leclercq et Forquignon, four de M. Schlœsing, etc. Quel que soit le mode de chauffage adopté, il doit produire le même résultat final, à savoir que la matière fondue doit être parfaitement liquide, homogène et transparente. Comme le creuset est fermé, s'il y a dans le silicate des oxydes susceptibles de se suroxyder, ils se transforment à peine et l'oxydation peut dans tous les cas être mesurée exactement en pesant le creuset refroidi et comparant son poids actuel au poids primitif diminué de celui de l'acide carbonique du carbonate de chaux.

APPAREILS DE CHAUFFAGE UTILISÉS DANS L'ANALYSE DES SILICATES

Lampe-forge de Deville. — C'est un des appareils les plus ancien-

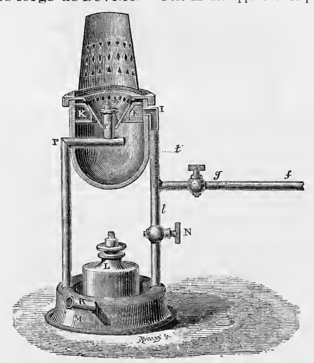


Fig. 42.

nement employés, et bien qu'il ait à peu près disparu des laboratoires, il peut être d'un usage commode quand on n'a pas le gaz à sa disposition. Il se compose

d'un flacon à niveau constant contenant de l'essence de térébenthine et communiquant par le tube *fg* avec la lampe proprement dite constituée par un petit réservoir KK' en cuivre repoussé, fermé de toute part; celui-ci est de forme annulaire, il porte sur la surface conique intérieure, et disposés sur une circonférence, des trous S' de 3 à 4 millimètres de diamètre. La boîte conique communique par le pied I, qui est creux, d'une part avec le réservoir à essence, de l'autre au moyen d'un canal intérieur au pied I, avec une soufflerie, dont le vent amené en R et passant par l'autre pied I' de la lampe s'en vient déboucher dans une buse de chalumeau P' dont l'ouverture doit être placée à une distance verticale de 5 millimètres au moins des orifices S'. Enfin on peut disposer sur la lampe une cheminée conique percée de nombreuses ouvertures qui laissent passer une très grande quantité d'air.

Pour se servir de la lampe, on commence par amener l'essence au niveau des trous S', en abaissant le tube vertical du flacon de Mariotte qui alimente la lampe à 5 millimètres exactement au-dessus de ces ouvertures. On ferme le robinet *g*, on chauffe l'essence contenue dans la boîte KK' au moyen d'une lampe à alcool L, placée immédiatement au-dessous du réservoir, puis on donne peu à peu le vent de la trompe. En approchant une allumette des ouvertures de la cheminée, il se forme un jet de flamme, rougeâtre et tranquille si la température de l'essence est suffisamment voisine de 100 degrés. Le vent étant réglé de manière à obtenir la plus haute température possible, on ouvre le robinet *g*: la lampe est alors alimentée d'une manière continue et l'on place le creuset à chauffer sur un triangle de platine au-dessus de la cheminée de tôle.

Pour éteindre la lampe on arrête d'abord le courant d'air, puis on ferme le robinet *g*.

Four Leclercq et Forquignon. — C'est une combinaison de la lampe précédente et du four à doubles parois de Goor. Il est représenté par la figure 43 et se compose d'une pièce en terre réfractaire A, circulaire, présentant au milieu une partie cylindrique verticale, dans laquelle on placera le creuset à chauffer; au centre est pratiqué un trou par lequel on lancera la flamme d'une soufflerie ordinaire.

Cette pièce présente sur sa circonférence un rebord qui permet d'appliquer par-dessus une autre pièce B également en terre réfractaire ayant la forme d'un cylindre fermé à sa partie supérieure, mais portant en bas des ouvertures *a*, *b* par lesquelles la flamme et les gaz de la combustion s'échappent du four. De cette manière la cavité dans laquelle on place le creuset est protégée contre le refroidissement par une enveloppe d'air chaud, si bien qu'on peut, avec cet appareil, produire en cinq à six minutes une température de 1600 à 1800 degrés, et par suite fondre avec la plus grande facilité non seulement l'argent, mais le cuivre, la fonte, l'or, etc. Le four tout entier est placé sur un support de fonte E qui permet de régler sa distance au chalumeau et d'obtenir des températures différentes; la plus haute se produit quand on substitue un tube à prise d'air au chalumeau que l'on dispose alors horizontalement. Le creuset à chauffer est placé sur un triangle de platine dont les trois sommets s'appuient sur un rebord ménagé à cet effet à l'intérieur de la cavité de A.

Pour faire une fusion, on souffle d'abord très lentement de manière à enfumer le creuset, puis on ouvre progressivement la prise d'air en réglant le gaz de telle manière que la flamme reste sous le creuset, enfin on pose le dôme et l'on fait arriver le gaz jusqu'à ce qu'on commence à voir sortir la flamme par

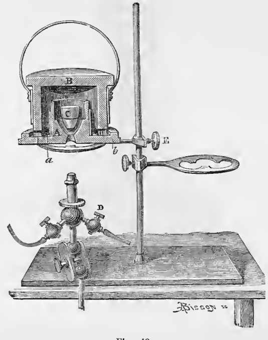


Fig. 43.

les ouvertures inférieures. Si on veut opérer à température très haute, on remplace le triangle de platine par trois bouts de tuyau en terre de pipe introduits par la partie supérieure, appuyés sur le rebord et choisis de longueur telle qu'en s'arc-boutant sur le cylindre de terre réfractaire ils laissent entre eux la place nécessaire au creuset.

Four Kréchel. — Il ne présente pas l'enveloppe à air chaud du précédent, aussi ne permet-il pas d'obtenir une température aussi haute; mais il suffit pour l'attaque de la majeure partie des silicates, et il est très employé pour l'analyse des scories d'usines.

Il se compose essentiellement d'un chalumeau vertical sur lequel on peut visser un support en fer portant une enveloppe en terre réfractaire ayant la forme d'un tronc de cône dont la petite base, située en bas, est percée au centre d'une ouverture par laquelle on lance la flamme. Le creuset est déposé à l'intérieur sur trois petites cales en terre réfractaire faisant corps avec le tronc de cône, orientées suivant les génératrices de celui-ci, et qui, présentant par suite un écartement variable à différentes hauteurs, permettent l'usage de creusets de

grandeur variable tout en maintenant leur paroi à une distance convenable de celle du four. Un couvercle en terre réfractaire à rebord intérieur permet de

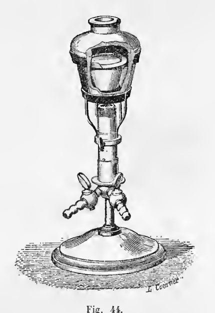


Fig. 44.

fermer la base supérieure du tronc de cône en ne laissant au centre qu'un orifice suffisant pour la sortie des gaz et de la flamme.

Four Schlœsing. — Cet appareil est le plus parfait de ceux dans lesquels on utilise le gaz d'éclairage et l'air ; c'est en somme un chalumeau Deville, dans lequel on n'emploie pas d'oxygène, mais qui peut produire une température

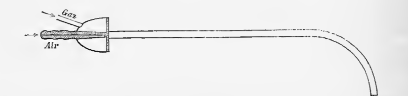


Fig. 45.

voisine de celle de la fusion du platine ; il se compose de deux parties essentielles : le chalumeau et le four.

Le chalumeau (fig. 45) est constitué par un tube de cuivre cintré à une de ses extrémités et dont l'autre communique, d'une part, par un tube placé dans son prolongement, avec le vent d'une trompe ou d'un soufflet, de l'autre, par une boîte entourant l'arrivée de l'air, avec du gaz d'éclairage qui accède dans la boîte par deux tubulures latérales munies de robinets. Grâce à cette disposition et à la grande longueur donnée au chalumeau (30 centimètres au moins), l'air entraîne le gaz, et le mélange arrive parfait à l'extrémité cintrée où il brûle en

donnant un dard bien homogène, et dans lequel on n'observe jamais, comme avec le chalumeau ordinaire de laboratoire, des zones où l'air produit un refroidissement manifeste, et des régions constituées par du gaz mal entraîné que le moindre courant d'air sépare du dard principal, et qui brûlent sans donner une température correspondant à la quantité de gaz dépensée.

Le four que représente la figure 45 *bis* est d'une construction très simple. Deux briques taillées en creux de manière à ce que, placées debout et appliquées

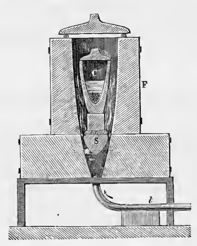


Fig. 45 *bis*.

l'une contre l'autre, elles ménagent entre elles une place suffisante pour le creuset en constituent la partie essentielle. Elles sont supportées par deux autres briques posées à plat l'une à côté de l'autre et creusées à leur tour de façon à ménager entre elles une cavité qui est la continuation de celle des deux briques supérieures, avec cette condition indispensable de présenter à la partie inférieure une ouverture que la base du chalumeau soit susceptible de fermer exactement. Le creuset à chauffer est porté par un fromage placé lui-même sur un petit cône S en terre, supporté à la partie inférieure par une petite tige de fer et soutenu latéralement par des cales de magnésie. Enfin, on peut disposer sur le tout un couvercle qui ne s'applique pas exactement, mais laisse un espace suffisant pour laisser échapper la flamme et les gaz produits dans les réactions.

Si l'on n'a que de petits creusets à chauffer, on emploie un diminutif de l'appareil précédent, qu'on obtient en creusant dans des briques de magnésie superposées un trou suffisant pour y placer le creuset et au milieu duquel on supporte celui-ci par un fromage en magnésie.

La cause principale de refroidissement de ces appareils de chauffage consiste dans l'entraînement latéral d'air froid par la flamme; M. Schlœsing l'a évitée en ajustant aussi exactement que possible l'extrémité du chalumeau à la base du four; on s'arrange d'ailleurs de manière à n'avoir aucun excès ni de gaz ni d'air, c'est-à-dire à produire une flamme qui ne soit ni oxydante ni réductrice, ce dont on s'assure en y introduisant une lame d'un métal oxydable comme le

cuivre. D'autre part, pour lutter aussi avantageusement que l'on peut contre les causes diverses de refroidissement, on donne à la flamme la plus grande vitesse possible, et comme celle-ci dépend à la fois des vitesses de l'air et du gaz, on augmente celle de ce dernier en le faisant arriver par plusieurs ajutages à la fois dans la boîte située à l'extrémité du chalumeau.

Si l'on emploie le grand four, le chalumeau est placé au-dessous et maintenu la courbure dirigée vers le haut par des pattes qui lui sont soudées. Le petit modèle, au contraire, est chauffé par la partie supérieure; la distance du creuset aux parois est alors réduite à 3 millimètres environ, et la flamme sort par la partie inférieure, maintenue à une petite distance d'une brique réfractaire par des cales en magnésie.

ANALYSE DU SILICATE RENDU ATTAQUABLE PAR LES ACIDES

Après refroidissement, le verre est détaché du creuset, ce qui est facile quand le silicate ne contient pas de fer, et ce à quoi l'on arrive toujours en pressant le creuset avec les doigts dans plusieurs directions pour le déformer légèrement. La masse qu'on extrait du creuset est pulvérisée avec soin dans un mortier d'agate, sans s'attacher à ne pas perdre de substance, car grâce à l'homogénéité du verre cette perte n'a aucune importance. Du reste, la pulvérisation n'a pas besoin d'être bien parfaite; elle pourrait même, si on n'avait toujours intérêt à abréger la durée des opérations, n'être pas effectuée du tout, cas auquel l'attaque par l'eau et les acides, au lieu de durer quelques minutes, emploierait plusieurs heures.

On pèse un poids déterminé de la poudre obtenue, on la mouille avec de l'eau dans une capsule de porcelaine, enfin on ajoute de l'acide nitrique en remuant constamment avec une baguette de verre, pour éviter la prise en masse et obtenir une dissolution complète. S'il en était autrement l'attaque n'aurait pas été totale, il faudrait recommencer l'opération.

Nous sommes arrivés, on le voit, à l'introduction d'une quantité connue de chaux près, au même point que si nous avions eu affaire à un silicate directement attaquable par les acides.

La capsule qui contient le mélange est alors chauffée au bain de sable, et l'on évapore doucement son contenu jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide nitrique et qu'il commence à se former des vapeurs nitreuses.

Si le silicate contient du manganèse, du fer ou de l'alumine, on chauffe jusqu'à ce que la teinte soit uniformément noire dans le premier cas, rouge ocre dans les autres. Dans tous les cas, la matière, quand elle est bien sèche, est partagée en petites masses dures et compactes.

Supposons que l'on ait affaire à un mélange contenant, outre la silice, les substances suivantes qui constituent l'immense majorité des silicates :

Alumine.	Potasse.	Strontiane.
Sesquioxyde de fer.	Lithine.	Chaux.
Oxyde de manganèse.	Baryte.	Magnésie.
Soude.		

TRAITEMENT PAR LE NITRATE D'AMMONIAQUE. — Quand les vapeurs nitreuses apparaissent, les bases sont à l'état de nitrates, à l'exception des deux sesquioxydes de fer et d'aluminium ; on mouille la masse avec du nitrate d'ammoniaque concentré, on recouvre la capsule d'un entonnoir, on chauffe, et l'on doit percevoir nettement l'odeur de l'ammoniaque ; s'il en était autrement, on ajouterait à nouveau du nitrate. En laissant les matières en contact à une douce chaleur sur un bain de sable, tous les protoxydes passent à l'état de nitrates tandis que les sesquioxydes restent insolubles. On ajoute enfin de l'eau, et une goutte d'ammoniaque qui ne devra produire aucun précipité si la liqueur ne renferme pas trace de fer ou d'alumine, c'est-à-dire si la calcination a été poussée au point voulu ; la liqueur doit alors avoir nettement l'odeur d'ammoniaque.

La matière se trouve ainsi séparée en deux parties : celle qui est au fond de la capsule contient la silice, l'alumine et l'oxyde de fer, la liqueur renferme en dissolution tous les autres oxydes à l'état de nitrates, alors même que, la calcination ayant été poussée un peu trop loin, certains d'entre eux auraient été mis en liberté ou transformés en sous-nitrate (magnésie). En effet le nitrate d'ammoniaque donne avec ces oxydes des nitrates neutres.

Avec la chaux, par exemple, on aurait la réaction :

$$\mathrm{CaO_{sol.}} + \mathrm{AzH^4O, AzO^5_{diss.}} = \mathrm{CaO, AzO^5_{diss.}} + \mathrm{HO} + \mathrm{AzH^3_{diss.}} + [99{,}2 + 34{,}5 + 21{,}0 - 66{,}0 - 81{,}7]; \qquad [+7{,}0]$$

Avec les autres bases la réaction serait de même exothermique, comme le montre le tableau suivant des chaleurs de formation des oxydes et des azotates des principaux métaux qu'on peut rencontrer dans les silicates

	OXYDES DISSOUS	AZOTATES DISSOUS	VALEUR THERMIQUE DE LA RÉACTION (tout dissous)
	—	—	—
K.	82,3	110,4	+ 1,9
Na.	77,6	105,6	+ 1,8
Li..	85,3	111,5	+ 2,0
Ba.	$x + 14{,}0$	$x + 41{,}2$	+ 2,0
Sr.	79,1	117,3	+ 2,0
Ca.	75,05	99,2	solide . + 7,0 dissous — 2,0

qui permettent d'effectuer le calcul dans chaque cas.

Au contraire, l'oxyde de fer et l'alumine sont incapables, dans les mêmes conditions, de passer à l'état de nitrate. On a, en effet, avec le fer :

$$\mathrm{Fe^{\frac{2}{3}}O_{sol.}} + \mathrm{AzH^4O, AzO^5_{diss.}} = \mathrm{Fe^{\frac{2}{3}}O, AzO^5_{diss.}} + \mathrm{HO} + \mathrm{AzH^3_{diss.}} + [31{,}9 + 14{,}3 + 5{,}9 + 34{,}5 + 21{,}0 - 31{,}9 - 81{,}7]. \qquad [-6{,}0]$$

Avec l'alumine on aurait de même une réaction endothermique, le nitrate d'alumine étant encore plus instable que celui de fer.

Nous avons indiqué l'apparition des vapeurs nitreuses comme définissant le

moment auquel il convient d'arrêter la calcination. Toutefois, si la matière contenait du manganèse, la décomposition de son nitrate donnerait aussi naissance à des vapeurs nitreuses; il faudrait alors poursuivre la calcination jusqu'à ce que toute vapeur cesse de se produire, et la matière prendrait une teinte noire uniforme due à la formation du bioxyde de manganèse.

En résumé, on obtient un mélange solide qui peut contenir :

(A) { Bioxyde de manganèse,
Sesquioxyde de fer,
Alumine,
Silice,

et une liqueur dans laquelle on peut trouver avec le nitrate d'ammoniaque ceux de :

(B) { Potasse,
Soude,
Lithine,
Baryte,
Strontiane,
Chaux,
Magnésie,
Manganèse (traces).

Les traces de manganèse peuvent provenir de la réduction d'un peu de bioxyde sous l'influence de traces de substances organiques.

MATIÈRES INSOLUBLES DANS LE NITRATE D'AMMONIAQUE. — La liqueur est décantée sur un filtre et le résidu lavé à plusieurs reprises en faisant passer les eaux de lavage sur le même filtre; l'opération terminée, on fait retomber dans la capsule les parcelles solides qui auraient pu être entraînées; cela fait, la matière insoluble ainsi séparée est traitée par de l'acide nitrique qui dissout l'alumine et l'oxyde de fer en laissant un résidu de silice noir ou blanc, suivant qu'il contient ou non du manganèse. On laisse en digestion pendant quelque temps, et à chaud, en présence d'acide nitrique qui, même en se concentrant, n'agit jamais sur le bioxyde de manganèse, comme le prouve l'absence de tout dégagement gazeux; mais s'il se trouve un peu d'oxyde rouge provenant d'une réduction antérieure, il se dissoudra dans l'acide nitrique en donnant un peu de nitrate de protoxyde. Quoi qu'il en soit, on décante la liqueur claire sur le filtre qui a déjà servi, et on lave la silice pour lui enlever toute trace de fer et d'alumine.

Séparation de l'alumine et du fer. — La liqueur nitrique renferme des nitrates d'alumine et de fer, et quelquefois des traces de nitrate de manganèse. On l'évapore dans un creuset de platine taré, puis on calcine fortement, de manière à détruire de nouveau les nitrates. Une pesée donne le poids

de l'oxyde de fer, de l'alumine et du bioxyde de manganèse. Voici comment Deville opère pour séparer ces trois oxydes :

« On prend une petite nacelle de platine qu'on tare après l'avoir renfermée dans un tube ou étui de verre effilé et fermé à l'extrémité béante par un bouchon de liège; on extrait ensuite du creuset de platine tout ce qu'en peut détacher un petit poinçon en fil de platine (quand on opère bien on peut laisser à peine quelques milligrammes) et l'on introduit cette matière dans la nacelle. On chauffe fortement celle-ci, on la fait entrer encore chaude dans son étui de verre et l'on pèse; on connaît ainsi la fraction des oxydes sur laquelle on opère. La nacelle est ensuite placée sur une lame de platine (servant de chariot) qu'on glisse dans un tube de porcelaine aussi étroit que possible, et que l'on incline assez fortement dans un petit fourneau à réverbère ordinaire. Ce tube de porcelaine, qu'il est prudent de garnir avec de la terre à creuset (mélange d'argile et de débris de creusets), doit passer au travers de trous que l'on perce à des hauteurs différentes dans le laboratoire du fourneau. Il est fixé là et n'a plus besoin d'être dérangé; aussi il dure indéfiniment.

« La partie inférieure du tube entre jusqu'au centre d'un petit ballon tubulé, dont la tubulure est tournée en haut, et l'on réunit toutes les parties de cet appareil, dont les diamètres sont assez petits, avec des tubes de caoutchouc; on fait passer un courant d'hydrogène, puis on emplit le fourneau d'abord avec quelques morceaux de charbon de bois allumé, puis jusqu'en haut avec du coke, et l'on ajoute un tuyau de 1 mètre au-dessus du fourneau. Quand le tube est bien rouge, on remplace le courant d'hydrogène par un courant rapide de gaz acide chlorhydrique, et on laisse le tout jusqu'à refroidissement complet; on chasse alors l'acide chlorhydrique par un courant d'hydrogène, on extrait la nacelle, on la calcine, on l'introduit encore chaude dans son étui de verre et on pèse.

« L'alumine doit être d'un blanc tout à fait pur; elle ne doit rien céder à l'eau. Quelquefois elle a une légère teinte grise due à des traces de platine enlevé mécaniquement ou autrement au creuset de platine dans lequel elle a été pesée; on n'a pas à se préoccuper de cette circonstance, car elle n'introduit aucune erreur sur le poids total, et elle ne peut changer que d'une manière à peu près nulle le rapport du fer à l'alumine que l'on cherche dans cette opération. »

Cependant Deville fait remarquer que si l'on n'a pas suffisamment lavé la matière qui provient de la dessiccation des nitrates, l'alumine peut contenir de la chaux, bien entendu à l'état de chlorure de calcium. Pour vérifier le fait, on humecte l'alumine avec une petite quantité d'eau, on décante et on recommence le lavage un certain nombre de fois : l'alumine desséchée, et la nacelle remise dans son étui, il ne reste plus qu'à peser de nouveau. Si le poids n'a pas varié, l'alumine était pure; dans le cas contraire, le nouveau poids trouvé doit être pris pour celui de l'alumine, et la perte constatée transformée en chaux doit être retenue pour le dosage de cette substance. On ne devra d'ailleurs pas négliger un contrôle facile, consistant à précipiter la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, puis après lavage, dessiccation et calcination, à la peser en nature.

La calcination de l'alumine ne donne lieu dans ces circonstances à aucune perte par projection, qui rendrait le procédé inapplicable.

Si la matière analysée ne contient pas de manganèse, on a le poids du fer, en retranchant de celui des oxydes introduits dans la nacelle ceux de l'alumine et de la chaux qu'elle pouvait contenir. Mais si on a affaire à un mélange de fer et de manganèse, il faut rechercher séparément ces deux métaux dans les produits de l'attaque par l'acide chlorhydrique.

Séparation du fer et du manganèse. — A cet effet, on adapte à l'extrémité du tube de porcelaine une petite cornue contenant de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique, et on la chauffe doucement avec un bec tenu à la main, de manière à diriger dans le tube un courant lent de vapeur d'eau. Celle-ci se condense à peu près aux mêmes endroits où s'est déposé le mélange de chlorures, en sorte que le lavage est assez rapide, et on maintient le courant de vapeur jusqu'à ce qu'il n'entraîne plus rien. Le liquide recueilli est alors placé dans un petit creuset de platine taré, avec quelques gouttes d'acide sulfurique, et évaporé doucement à sec, puis le résidu calciné jusqu'à poids constant est pesé. Son poids représente l'ensemble du sesquioxyde de fer et du sulfate de manganèse. Ce mélange est traité par de l'eau qui dissout le sulfate, et l'on fait tomber le tout sur un filtre où on continue le lavage, puis celui-ci étant terminé on calcine le filtre avec son contenu, et on pèse l'oxyde de fer qui reste; son poids retranché de celui du mélange donne le sulfate de manganèse; on calcule le poids d'oxyde rouge correspondant, et en l'ajoutant à celui d'oxyde de fer trouvé on doit retrouver exactement le poids des deux oyxdes réunis que l'attaque à l'acide chlorhydrique gazeux avait primitivement fourni. Enfin, si l'on veut encore une vérification, on évapore la dissolution de sulfate de manganèse à sec et on pèse ce sulfate.

Il sera bon de vérifier la pureté des trois produits auxquels on parvient : alumine, oxyde de fer et sulfate de manganèse, par exemple, à l'aide des essais suivants :

1° L'alumine, qui doit être incolore ou à peine colorée en gris, doit se dissoudre au rouge dans le bisulfate de potasse sans résidu.

2° L'oxyde de fer traité dans la flamme oxydante du chalumeau avec du carbonate de soude, ne doit donner aucune coloration verte, indice de la présence du manganèse.

3° Le sulfate de manganèse, traité par le sulfate d'ammoniaque, un peu d'acide nitrique et d'ammoniaque ne doit donner aucun précipité sensible.

Silice. — Sa couleur permet de décider si elle contient ou non du manganèse. Dans l'affirmative on la lave avec de l'acide sulfurique étendu en y ajoutant un cristal d'acide oxalique qui réduit le bioxyde de manganèse, en se transformant lui-même en acide carbonique :

$$C^4H^2O^8_{\text{diss.}} + 2MnO^2 = 2HO + 4CO^2 + 2MnO + [2.34,5 + 4.47,0 + 2.47,4 - 194,7 - 2.58,1]; \qquad [+ 40,9]$$

le protoxyde formé se combine à l'acide sulfurique. La liqueur décantée et réunie

aux eaux de lavage est évaporée dans un creuset de platine taré, de manière à se débarrasser de l'eau et de l'acide sulfurique en excès; on calcine à 300 ou 400 degrés et on pèse le sulfate.

La silice lavée et pure est séchée sur un bain de sable avec le filtre sur lequel la dissolution de sulfate de manganèse a été filtrée, puis on brûle le filtre, on calcine la silice qui doit être parfaitement blanche, et la capsule recouverte de son couvercle est pesée rapidement sans attendre qu'elle soit froide. A la vérité, en opérant ainsi on est dans de mauvaises conditions pour une pesée exacte, mais on évite que la silice n'absorbe de l'humidité, ce qu'elle fait immédiatement dès qu'elle est froide. Un peu d'habitude permet d'obtenir le poids exact de la matière.

On vérifie la pureté de la silice, comme nous l'avons déjà indiqué, avec de l'acide fluorhydrique.

MATIÈRES SOLUBLES DANS LE NITRATE D'AMMONIAQUE. — La solution de nitrate d'ammoniaque renferme la chaux introduite et celle qui pouvait se trouver dans la matière analysée, la baryte et la strontiane si le silicate en contenait, la magnésie, les alcalis : potasse, soude, lithine, etc., enfin des traces de manganèse.

Chaux. — On commence par se débarrasser de la chaux de l'attaque, s'il a été nécessaire d'effectuer celle-ci : à cet effet, on pèse un poids d'oxalate d'ammoniaque suffisant pour la précipiter en totalité et on en ajoute un léger excès. (On obtient ce poids d'oxalate en multipliant le poids de chaux par 2,5). Quand la précipitation est effectuée, on verse dans la liqueur quelques gouttes d'une dissolution concentrée d'oxalate d'ammoniaque; si elles précipitent, on peut être assuré que le silicate contient de la chaux au nombre de ses éléments, et pour la séparer totalement on emploie alors, soit une dissolution saturée d'oxalate, soit mieux de l'oxalate en cristaux, de manière à étendre la liqueur aussi peu que possible. On laisse reposer pendant 12 heures, on ajoute quelques gouttes d'oxalate pour s'assurer que la précipitation a été bien complète et on verse le tout sur un filtre où on lave l'oxalate de chaux avec de l'eau tiède. Après l'avoir séché et calciné, on pèse la chaux ainsi obtenue; du poids trouvé on retranche celui de cette base introduite pour effectuer l'attaque, et la différence représente la chaux que contenait la matière. Il va sans dire que si le silicate contenait de la baryte ou de la strontiane, elles seraient précipitées en même temps que la chaux et devraient en être séparées par les procédés ordinaires.

Magnésie. — Après avoir ainsi éliminé la chaux, la liqueur, dont le volume, quoi qu'on fasse, a toujours augmenté à la suite des lavages, est évaporée dans une capsule de platine jusqu'à consistance sirupeuse, puis on recouvre la capsule d'un entonnoir et l'on continue à chauffer; le nitrate et l'oxalate d'ammoniaque se décomposent à mesure que la température s'élève, en sorte que finalement il ne reste que des nitrates et un peu de sous-nitrate de magnésie. Pour obtenir ce résultat avec certitude, il faut chauffer jusque vers 300 degrés

et porter avec précaution à cette même température l'entonnoir sur lequel un peu de matière a pu être projetée. Dans la capsule refroidie on ajoute un peu d'eau, une trace d'acide tartrique et un excès d'acide oxalique, puis on évapore à sec : il se dégage des vapeurs d'acide nitrique et la capsule se tapisse de beaux cristaux d'acide oxalique volatilisé; on chauffe au rouge naissant en couvrant la capsule pour que l'oxyde de carbone ne soit pas brûlé dans l'intérieur, et les nitrates sont ainsi transformés en oxalates. Le tableau suivant des chaleurs de formation des oxalates et des azotates de ces bases montre d'ailleurs qu'il en doit être ainsi :

	AZOTATE AzO^6M.	OXALATE $\frac{1}{2}C^4M^2O^8$.
	—	—
Potasse	13,8	14,3
Soude	13,7	14,3
Chaux	13,9	18,5

Enfin, en continuant à chauffer, les oxalates se détruisent en laissant des carbonates. On reprend par l'eau qui dissout les carbonates alcalins et laisse ceux de magnésie et de manganèse; on décante sur un très petit filtre, et on lave ces carbonates à l'eau chaude, puis on les transforme en oxydes par la calcination et on pèse le mélange des oxydes dans la capsule même où l'on a fait l'évaporation. La matière est alors reprise par du nitrate d'ammoniaque concentré et bouillant et l'on chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'odeur ammoniacale; toute la magnésie passe à l'état de nitrate, pendant que l'oxyde rouge de manganèse reste non dissous; enfin, on décante la liqueur claire, on lave le résidu, qui finalement est calciné et pesé, et par différence on a la magnésie. Toutefois, il est bon de la doser directement dans la liqueur qui la contient, en opérant comme nous l'avons indiqué, à propos de l'analyse des phosphates par exemple (p. 243).

Alcalis. — *Séparation de la potasse et de la soude*. — Les carbonates de potasse et de soude sont traités par l'acide chlorhydrique dans un verre à expériences recouvert d'un entonnoir, puis la liqueur est abandonnée à elle-même dans un endroit chaud pendant une douzaine d'heures, de manière à être bien sûr que toute trace d'acide carbonique a disparu ; on lui ajoute les eaux de lavage de l'entonnoir, puis on l'évapore dans un creuset de platine; l'eau et l'acide chlorhydrique en excès disparaissent, et on obtient finalement un mélange cristallisé de chlorures de sodium et de potassium. Ceux-ci doivent être incolores, mais si un peu de nitrate a passé dans les carbonates, ils peuvent être légèrement teintés de rouge, et, pour éviter toute erreur, il convient de les chauffer à une température suffisante pour décomposer le chlorure de platine formé; comme il provient du vase, le poids des chlorures n'est pas altéré.

On pèse donc les chlorures alcalins, on verse dans le creuset même un peu d'eau, puis du chlorure de platine en quantité suffisante pour que non seulement le chlorure de potassium, mais aussi celui de sodium puissent contracter combinaison avec lui. Le mélange est évaporé jusqu'à consistance sirupeuse, puis repris par l'alcool pur de densité 0,83 qui laisse un résidu de chloropla-

tinate de potassium, tandis que le chloroplatinate de sodium se dissout bien, surtout si l'évaporation n'a pas été poussée assez loin pour lui faire perdre son eau de cristallisation. Le chloroplatinate de potassium reste donc seul insoluble ; on le lave avec un mélange d'une partie d'alcool pour deux d'eau, jusqu'à ce que l'eau de lavage, d'abord colorée en jaune par du chloroplatinate de sodium, soit devenue tout à fait incolore ; enfin on dessèche le chloroplatinate de potassium à 125 ou 130 degrés et on le pèse dans la capsule de platine où la précipitation s'est effectuée ; après cette pesée on calcine le chlorure double, on lave le résidu à l'eau pour enlever le chlorure de potassium, on dessèche et on pèse de nouveau. Le poids du platine qui reste donne celui du chloroplatinate de potasse et par suite celui du chlorure de potassium ; on en déduit par différence la quantité de chlorure de sodium.

L'analyse étant ainsi terminée, il sera bon, outre les vérifications que nous avons déjà indiquées, de faire encore les suivantes :

1° La chaux recueillie doit être, aux cendres du filtre près, entièrement soluble dans le nitrate d'ammoniaque ;

2° Il faudra, dans le chlorure de sodium, rechercher qualitativement la lithine en évaporant, sur un fil de platine, une portion de la liqueur qui colorera la flamme en rouge dans le cas de la présence de cet alcali.

RECHERCHE DES MATIÈRES VOLATILES DANS LES SILICATES

Outre les matières que nous avons dosées jusqu'à présent, les silicates peuvent en renfermer d'autres en quantités beaucoup moindres, en particulier de l'eau, du chlore, du fluor, du bore, de l'acide phosphorique ou des phosphates, des sulfures, etc. Nous nous occuperons seulement des trois premiers de ces corps.

Recherche qualitative. — **Eau**. — L'eau contenue dans les silicates s'échappe en général au rouge ; cependant M. Delesse a montré que les matières talqueuses, et en particulier les micas, ne la perdent qu'au rouge blanc.

On constate sa présence en chauffant un peu de matière au fond d'un tube de verre, sur les parois froides duquel se déposeront des gouttelettes d'eau provenant de la condensation de la vapeur.

Fluor. — Nous avons déjà indiqué comment on en peut reconnaître la présence (p. 158). On peut s'y prendre d'une autre façon en mélangeant intimement la matière avec du bisulfate de potasse et l'introduisant à la partie inférieure d'un tube de verre ouvert par les deux bouts, dans lequel on fait pénétrer le dard du chalumeau de manière à chauffer directement le fluorure. Sous l'influence de l'eau provenant du bisulfate de potasse ou de la combustion du gaz, il se forme des sulfates alcalins et un dégagement d'acide fluorhydrique qui, se dissolvant dans les gouttelettes d'eau condensées de l'autre côté de la matière, dépolit le verre à la place qu'elles occupent.

Bore. — S'il s'agit d'un silicate contenant du bore, mais pas de fluor, on le mélange avec du bisulfate de potasse et de l'acide fluorhydrique ; on place un peu du mélange à l'extrémité d'un fil de platine et on l'introduit dans la flamme réductrice du chalumeau ; il y a un moment où la matière bouillonne et où la flamme prend une teinte verte très vive qui caractérise le bore. S'il y a très peu de ce dernier, il convient de s'abriter contre l'action de la lumière directe au moyen d'un carton noir pour apercevoir nettement la couleur de la flamme.

Recherche quantitative. — **1° Dosage de l'eau.** — Il peut arriver que certains minéraux qui contiennent de l'eau n'en dégagent pas quand on les soumet à l'essai indiqué plus haut, et pour le dosage de cette eau il faut alors recourir aux appareils qu'ont employés MM. Damour, Scherer, etc. La matière est alors placée dans une nacelle de platine introduite elle-même dans un tube du même métal, et à la sortie de celui-ci est disposé un tube contenant du chlorure de calcium. On fait passer un courant d'air sec pendant qu'on chauffe la portion du tube où se trouve la substance; l'augmentation de poids du chlorure de calcium donne le poids de l'eau, au moins quand on a affaire à un zéolithe, et la perte de poids de la nacelle fournit une vérification. Malheureusement certains silicates contiennent des fluorures, des chlorures, des matières organiques, qui, dans une opération de ce genre, peuvent disparaître en même temps que l'eau et conduire par suite à un dosage inexact.

C'est ainsi que l'émeraude chauffée à 120 degrés ne laisse échapper aucune trace d'eau, mais au rouge blanc dans un courant d'oxygène elle donne, d'après Lewy, de l'eau et de l'acide carbonique, tandis que dans un courant d'hydrogène, elle ne fournit que de l'eau.

2° Dosage du chlore. — Plusieurs silicates contiennent du chlore, et la plupart d'entre eux sont facilement attaqués par les acides, quelquefois même à la température ordinaire.

Pour doser le chlore dans ces silicates, on les dissout à froid dans de l'acide nitrique de densité 1,2 ; un acide plus concentré aurait l'inconvénient de donner de la silice gélatineuse.

Dans la liqueur obtenue et étendue d'eau, on précipite tout le chlore au moyen du nitrate d'argent; on laisse déposer à la température ordinaire en agitant, ce qui hâte le rassemblement du précipité qu'on traite à la manière ordinaire.

Si la liqueur filtrée passe trouble, on la filtre une seconde fois; si malgré l'emploi d'acide nitrique étendu on obtient une masse gélatineuse, on étend d'eau, on agite avec soin et on laisse déposer l'acide silicique qui s'est séparé; on le recueille alors sur un filtre et c'est dans la liqueur filtrée qu'on précipite le chlore au moyen de nitrate d'argent.

D'après ce que nous venons de dire on doit craindre, quel que soit le silicate analysé, qu'un peu de silice ne soit précipitée en même temps que le chlorure d'argent; il conviendra donc toujours de vérifier la pureté de celui-ci en opérant de la manière suivante :

Le chlorure d'argent ayant été calciné dans un creuset de porcelaine, on le

soumet à l'action d'un courant d'hydrogène qui réduit le chlorure entre 500 et 800 degrés; l'argent décompose il est vrai l'acide chlorhydrique, mais comme on opère dans un courant d'hydrogène qui empêche tout équilibre de s'établir, la réduction sera totale; en même temps il se dégage de l'eau et il se forme du siliciure d'argent de couleur jaunâtre. Le produit de la réduction est repris par de l'acide nitrique qui dissout l'argent et régénère la silice; on évapore au bain-marie jusqu'à siccité, on humecte avec de l'acide nitrique la masse desséchée qui est enfin reprise par l'eau: de cette manière tout l'argent se dissout à l'état de nitrate, tandis que la silice reste insoluble.

Quand le silicate n'est pas facilement attaqué par l'acide nitrique, on l'introduit en poudre impalpable dans une dissolution concentrée de carbonate de soude qu'on évapore à siccité en ayant soin d'agiter constamment; on réalise ainsi un mélange beaucoup plus parfait que par tout autre procédé; la matière sèche est alors chauffée dans un creuset de platine jusqu'à ce qu'elle soit fusion tranquille, puis on la laisse refroidir. La masse solide est reprise par l'eau qui dissout le carbonate alcalin en excès, le chlorure de sodium formé, de la silice et de l'alumine à l'état de silicate et d'aluminate de soude, tandis que les bases métalliques restent insolubles, libres ou carbonatées; on filtre et on lave à l'eau bouillante la partie non dissoute. Dans la liqueur obtenue on décompose les carbonates, silicates, aluminates par de l'acide nitrique étendu et ajouté graduellement de façon à éviter toute élévation de température; on laisse déposer pendant plusieurs jours la silice qui se sépare, enfin on décante la liqueur sur un filtre où l'on ressemble le précipité qu'on lave à l'eau distillée.

Dans la liqueur filtrée on recherche le chlore par le nitrate d'argent, mais comme elle renferme une quantité considérable de sels alcalins, on multiplie les lavages pour dépouiller le chlorure d'argent de ces matières, et l'on fait les derniers à l'eau bouillante. Si, malgré ces précautions, on craignait de lui voir retenir encore de petites quantités d'alcali, il faudrait le redissoudre au moyen d'ammoniaque pour le reprécipiter par l'acide azotique étendu.

Dosage simultané du fluor et de l'eau. — Quand un silicate renferme du fluor, l'analyse peut en devenir extrêmement laborieuse: car si le dosage du fluor présente des difficultés, ceux de l'eau et de l'acide silicique en présentent de plus grandes encore.

1° *Détermination de l'eau.* — La calcination entraîne toujours une certaine quantité de fluor à l'état de fluorure de silicium. L'erreur commise ainsi peut être très notable; elle varie d'ailleurs suivant la manière dont la calcination a été conduite; elle est moins grande, paraît-il, quand on prend la précaution de mélanger le silicate avec une grande quantité de litharge, mais ce procédé ne donne encore qu'un résultat approximatif.

2° *Détermination du fluor.* — **Méthode de Deville.** — Supposons que le silicate ne renferme que des fluorures susceptibles d'être chassés par la calcination : fluorure de silicium, fluorure de bore.

Pour une matière renfermant une quantité notable de fluorure de silicium comme la topaze (23 p. 100), voici comment H. Deville recommande d'opérer :

On prend trois creusets de platine, un petit, un moyen et un grand; le petit ayant été taré, on y introduit la matière à calciner et on la pèse; on le recouvre avec le creuset moyen de manière à l'en coiffer, on place le système ainsi constitué dans le grand creuset, puis on pèse le tout; enfin dans l'intervalle compris entre les deux plus grands creusets, on met une certaine quantité de carbonate de chaux desséché et on pèse de nouveau.

On chauffe alors au rouge cerise l'ensemble des creusets. Le carbonate de chaux se transforme en chaux et du fluorure de silicium se dégage, mais grâce à la disposition adoptée, il est visible qu'il ne pourra faire autrement que de traverser toute la chaux avec laquelle il donnera naissance à du fluorure de calcium et à du silicate de chaux.

Quand on juge que le silicate a perdu tout son fluorure de silicium, on cesse de chauffer, et on pèse les creusets après leur refroidissement ; connaissant le poids de l'acide carbonique qui s'est dégagé, on déduit de cette pesée le poids d'eau qui a pu traverser la chaux sans s'y combiner. Cela fait, on incline légèrement le creuset et on enlève avec le plus grand soin la chaux qui, la plupart du temps, est compacte et rendue adhérente à la paroi par suite de la formation de fluorure et de silicate; on arrive ainsi à dégager le creuset intérieur qu'on pèse à son tour, et dont la perte de poids représente l'eau et le fluorure de silicium, celui de cette dernière matière seulement dans le cas d'un silicate anhydre. La chaux recueillie est bouillie avec du nitrate d'ammoniaque qui dissout la base libre et laisse non altérés le fluorure de calcium et le silicate de chaux. On décante la liqueur, on lave le résidu qu'on traite par de l'acide sulfurique, dont on épuise l'action jusqu'à ce que toute vapeur cesse, enfin on reprend par l'eau bouillante acide jusqu'à dissolution complète, et on décante sur un filtre qui ne doit retenir qu'une quantité excessivement faible de silice.

Tous les silicates qui contiennent du fluor renferment plus de silice qu'il n'est nécessaire pour former avec lui du fluorure de silicium ; s'il arrivait cependant que l'on se trouve en présence d'un minéral contenant excès de fluor par exemple, on ferait alors deux opérations : dans la première on déterminerait la perte au feu de la matière seule, dans la seconde on mesurerait la perte de poids de la matière mélangée de silice. On aurait alors toutes les données nécessaires pour déterminer la quantité de fluor.

Certains silicates contiennent du fluor et des alcalis, particulièrement de la potasse, avec un grand excès de silice ; quand on les chauffe il se volatilise non pas uniquement du fluorure de silicium comme on pourrait s'y attendre, mais en même temps des fluorures alcalins. Dans ce cas la meilleure méthode à suivre consiste à répéter la détermination précédente en remplaçant la chaux par de la silice ; tout le fluorure de silicium traverse la silice sans être décomposé, mais les fluorures alcalins sont arrêtés et transformés en fluorure de silicium et silicates de potasse, de soude, de lithine, qui restent mélangés avec la silice en excès. Pour extraire les alcalis de ce mélange, on le reprend par de l'acide fluorhydrique pur qui transforme la silice en fluorure de silicium et qui laisse

des fluorures alcalins. Ceux-ci sont traités par l'acide sulfurique qui les change en sulfates qu'on sépare par les procédés ordinaires.

Enfin, il peut arriver, comme avec les tourmalines, que le silicate renferme simultanément du fluor et du bore, et par suite que la calcination fasse disparaitre une partie du fluor à l'état de fluorure de bore. En opérant comme nous l'avons indiqué plus haut, le fluorure de bore forme du fluorure de calcium et de l'acide borique; on dosera ce dernier dans le mélange.

Autre méthode. — Wöhler dose le fluor en le faisant se dégager à l'état de fluorure de silicium et déterminant la perte de poids que subit l'appareil.

Fresenius, modifiant cette méthode, absorbe le fluorure dégagé dans un petit tube en U renfermant de la chaux sodée dans sa courbure, de la ponce mouillée dans la partie supérieure de la première branche et du chlorure de calcium dans la partie supérieure de la seconde; l'appareil est terminé par un tube en U plein de chlorure de calcium, et par un autre petit tube rempli de fragments de verre mouillés avec de l'acide sulfurique. L'attaque de la matière fluorée se fait avec de l'acide sulfurique concentré dans un petit ballon; si elle a lieu à chaud et qu'alors un peu d'acide sulfurique soit entraîné dans le courant d'air qu'on dirige dans tout l'appareil, les gaz se dépouillent de ce réactif en traversant deux tubes, l'un vide, l'autre contenant du chlorure de calcium fondu et de la ponce imprégnée de sulfate de cuivre anhydre. La substance doit donner au moins 0g,1 de fluorure, être pulvérisée finement et dépouillée de carbonates par l'acide acétique; on prolonge le courant d'air et l'opération pendant deux à trois heures, puis on pèse; on recommence à faire passer le courant d'air et on pèse de nouveau; le poids trouvé doit être identique au premier.

Nous rappellerons enfin la méthode de M. A. Carnot déjà indiquée (p. 178), et qui permet de doser avec exactitude le fluor toutes les fois qu'on a affaire à un silicate attaquable par l'acide sulfurique.

DÉTERMINATION DU DEGRÉ D'OXYDATION DES MÉTAUX DANS LES SILICATES

Deux seulement des métaux qui peuvent entrer dans les silicates, le fer et le manganèse, sont susceptibles de plusieurs degrés d'oxydation. Quand ils font partie constituante du silicate, ils y sont à l'état de protoxydes ou de sesquioxydes. Quand ils lui sont simplement mélangés, le fer peut être à l'état de sesquioxyde ou d'oxyde magnétique, le manganèse à l'état d'oxyde rouge, de sesquioxyde ou de bioxyde.

I. Un des oxydes est simplement mélangé. — *Manganèse.* — Si le silicate n'est pas attaquable par l'acide chlorhydrique, on le traite par cet acide, de manière à faire un essai chlorométrique. Le chlore ainsi dosé correspond à la quantité d'oxygène que contient le manganèse en outre de celle qui est nécessaire pour la formation d'un protoxyde.

Si le silicate est directement attaquable par les acides, on admettra que l'oxygène déduit de l'expérience provient du manganèse en combinaison dans le minéral.

Fer. — Pour le fer, il y a trois cas à considérer :

1° Le silicate contient à l'état de mélange, soit du sesquioxyde de fer, soit du fer oxydulé;
2° Le sesquioxyde est à l'état de combinaison (grenats).
3° Le protoxyde est à l'état de combinaison.

Dans le premier cas, on réduit par l'hydrogène entre 400 et 500 degrés un poids connu et assez considérable de minerai pulvérisé finement, et desséché à 400 degrés; la perte de poids représente l'oxygène. Si le silicate est inattaquable par les acides, on peut alors déterminer la nature des oxydes qui existaient mélangés avec lui ; à cet effet on introduit le produit de la réduction dans de l'acide hypochloreux qui oxyde le fer et le manganèse, on fait bouilir ensuite avec quelques gouttes d'acide sulfurique et l'on obtient des sulfates de fer et de manganèse. L'état d'oxydation du manganèse ayant été déterminé précédemment, on en déduit celui du fer, en sachant que l'hydrogène a réduit le manganèse à l'état de protoxyde.

Au lieu d'acide hypochloreux pur, on peut employer le mélange d'acides hypochloreux et hypochlorique qu'on obtient en faisant réagir dans un tube à essai du chlorate de potasse sur de l'acide oxalique. En chauffant le tube au bain-marie on obtient un courant de gaz qui oxyde énergiquement.

II. Les oxydes sont combinés. — Quand le manganèse et le fer se trouvent à l'état de combinaison, on traite la matière pulvérisée par l'hydrogène dans un tube de platine chauffé à haute température. La perte de poids représente celui de l'oxygène.

Il peut se présenter deux cas : 1° la substance est blanche, le silicate n'ayant pas été attaqué par l'hydrogène; 2° le silicate a été attaqué, et alors on obtient un verre transparent dans lequel se trouve du fer métallique, ou une matière grise qui est de la poudre de verre recouverte d'un vernis métallique; on traite alors par de l'acide hypochloreux auquel on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique dans le cas d'une forte teneur en manganèse, et on transforme, comme nous l'avons dit plus haut (p. 274), à l'état de sulfate, ce qui permet la détermination du fer et du manganèse. On compare alors la perte en oxygène avec le fer et le protoxyde de manganèse ; si elle dépasse ce qui serait nécessaire pour les transformer en sesquioxydes, il faut admettre qu'il y a eu départ d'une partie de l'oxygène uni au fer et au manganèse du silicate.

Quand on effectue l'analyse du silicate restant, on dose le fer et le manganèse à l'état de protoxydes et on répartit sur ces oxydes l'excès d'oxygène précédent. On arrive ainsi à trouver dans le silicate des protoxydes ou des sesquioxydes, ou bien un mélange de protoxydes et de sesquioxydes. Le résultat auquel on parvient est suffisamment exact.

Autre méthode. — La méthode suivante donne aussi d'excellents résultats :

On mélange environ 2 grammes de silicate pulvérisé avec la quantité de chaux nécessaire à son attaque. La matière est placée dans un petit creuset de charbon de cornue très conique et de 2 à 3 centimètres de haut, et celui-ci, muni de son couvercle, est introduit dans un creuset plus grand, au milieu d'un mélange de houille et de sable; tout ce système, convenablement protégé contre le feu, est chauffé à haute température dans un fourneau à vent.

L'opération terminée, on trouve dans le creuset un culot très net, détaché des parois, et formé d'un verre incolore ou légèrement bleuâtre, tenant emprisonnés dans sa masse des globules de fer et de manganèse. On pèse le culot, on le brise, on en sépare tout ce qu'on peut de globules métalliques, et finalement on attaque le verre par une dissolution de chlore ou d'acide hypochloreux. De cette manière on dissout les parties métalliques qu'en raison de leur petitesse il eût été impossible de séparer. Quant au silicate inaltéré, on le pèse, et son poids, retranché de celui qu'on a déterminé plus haut, donne le poids du métal (fontes de fer et de manganèse) mis en liberté. On dissout les globules métalliques qu'on avait triés, et la dissolution obtenue mélangée à la précédente donne un petit résidu de silice qu'on calcine et qu'on pèse : elle provient du silicium contenu dans la fonte. Enfin on dose dans la liqueur le fer et le manganèse.

D'autre part, le poids du verre est la somme des poids de silicate et de chaux employés; si donc on en retranche le poids du silicate et celui de la silice trouvée dans la fonte, on en déduit le poids des oxydes de fer et de manganèse du minéral, et comme on a dosé ces deux métaux eux-mêmes, le poids des oxydes diminué de celui des métaux représente le poids de l'oxygène qui leur était fixé. On attaque enfin le silicate par l'acide azotique à la manière ordinaire, et on détermine le manganèse (cette fois à l'état de protoxyde) qui a échappé à l'action réductrice du charbon.

La méthode que nous venons d'appliquer au fer réussirait avec le nickel et le cobalt, et d'une manière générale avec tous les silicates susceptibles de donner un métal fixe et facilement séparable par la calcination. Si, au lieu d'être fixe, le métal est très volatil, la méthode pourra encore être employée; ainsi avec le silicate de zinc, ce métal réduit se volatilise et il ne reste que la silice.

EXEMPLES D'ANALYSES DE SILICATES

En dehors de la méthode de Deville, qui est de toutes la plus propre à effectuer l'attaque des silicates et le dosage des matières qu'ils renferment, on a proposé et appliqué un certain nombre d'autres procédés ; nous allons en décrire quelques-uns sur des exemples particuliers.

FELDSPATHS

Définition. — Ces silicates renferment toujours deux bases, qui sont la

potasse, la soude, la lithine, la chaux ou la magnésie associées à l'alumine, de telle sorte qu'il y ait toujours équivalents égaux d'alumine et de protoxyde.

La proportion de silice est variable et permet de diviser les feldspaths en six espèces :

1° Orthose	$KO, Al^2O^3, 6SiO^2$;
2° Albite	$NaO, Al^2O^3, 6SiO^2$;
3° Oligoclase	$NaO, Al^2O^3, 5SiO^2$;
4° Andésine	$(NaO, CaO) Al^2O^3, 5SiO^2$;
5° Labradorite	$CaO, Al^2O^3, 3SiO^2$;
6° Anorthite	$CaO, Al^2O^3, 2SiO^2$;

Nous supposerons qu'on ait affaire à un échantillon d'orthose.

Attaque par le carbonate de baryte. — Le minéral est réduit en poudre extrêmement fine, résultat qu'on n'obtient avec certitude qu'en combinant une pulvérisation et des lévigations. La poudre obtenue est en suite desséchée à 200 degrés, puis très intimement mélangée dans un creuset de platine avec son poids de carbonate de baryte *pur*, obtenu en précipitant un sel de baryte par du carbonate d'ammoniaque. On enferme alors le creuset de platine dans un creuset de terre, et celui-ci, placé dans un fourneau à vent, est chauffé au blanc pendant une demi-heure, de manière à fritter le mélange. Quand la masse est refroidie, on la traite dans une capsule, d'abord par un peu d'eau, puis peu à peu par de l'acide chlorhydrique en léger excès, en évitant d'avoir une liqueur chlorhydrique trop concentrée qui ne dissout pas le chlorure de baryum. Si l'attaque a été bien faite, il ne se sépare rien autre que de la silice gélatineuse; dans le cas contraire, il faut recommencer l'opération sur un nouvel échantillon.

Silice. — La matière, que nous supposerons complètement attaquée, fournit une liqueur que l'on évapore à sec de manière à rendre la silice insoluble; cette opération demande à être faite avec précaution soit au bain-marie, soit au bain de sable, en ayant soin de remuer constamment la matière qui se dépose. Celle-ci, une fois bien desséchée, est reprise par de l'acide chlorhydrique auquel on ajoute ensuite une bonne quantité d'eau, et on laisse digérer le tout, de manière à assurer la dissolution complète des chlorures. On décante sur un filtre, on y dépose finalement la silice qu'on lave à l'eau *bouillante*, on la sèche, et après calcination on la pèse dans un creuset muni de son couvercle.

Séparation de l'alumine et de la potasse. — On commence par débarrasser la liqueur filtrée de la baryte en y ajoutant lentement de l'acide sulfurique dilué, et s'efforçant d'en mettre le moindre excès possible; on fait bouillir, et on jette le sulfate de baryte sur un filtre où on le lave. On concentre par évaporation la liqueur filtrée, on la neutralise presque complètement par l'ammoniaque, enfin on précipite entièrement l'alumine par du sulfhydrate d'ammoniaque récemment préparé. On lave cette alumine d'abord par décantation, puis sur le filtre avec de l'eau bouillante jusqu'à ce que l'eau qui passe ne contienne plus aucune matière saline, ce qui est toujours long;

enfin l'alumine est pesée après calcination. Les eaux qui ont servi à la laver sont réunies et concentrées par évaporation avant d'être mélangées à la liqueur principale qu'on évapore ensuite, elle aussi, à sec. Ce point est la partie la plus délicate de l'analyse ; car si l'on n'opère pas avec un soin extrême, de petites portions de matière se trouvent projetées, accident dû surtout à la présence du bisulfate d'ammoniaque formé par suite d'une trop forte addition d'acide sulfurique. Quand la dessiccation est complète, il faut calciner la matière dans un creuset de platine avec un petit morceau de carbonate d'ammoniaque; on obtient ainsi du sulfate neutre de potasse qu'il n'y a plus qu'à peser.

Autre méthode. — Elle consiste à décomposer le feldspath par de l'acide fluorhydrique ou du fluorhydrate d'ammoniaque.

Attaque par le fluorhydrate d'ammoniaque. — La matière réduite en poudre très fine est mélangée avec six à sept fois son poids de fluorhydrate d'ammoniaque et une petite quantité d'eau de manière à former une pâte qu'on chauffe, d'abord doucement, de manière à la dessécher, puis au rouge sombre tant qu'il se dégage des vapeurs. Le résidu est mélangé avec de l'acide sulfurique concentré qu'on verse graduellement et avec précaution, et on évapore de manière à chasser l'excès d'acide sulfurique ainsi que tout le fluor et tout le silicium. Il reste un résidu formé de sulfates, qui doit se dissoudre complètement si l'attaque a été convenablement effectuée. On reprend ces sulfates par de l'acide chlorhydrique qu'on étend ensuite d'eau, et dans la liqueur on sépare l'alumine de l'alcali, comme nous l'avons indiqué plus haut.

COMPOSITION DE QUELQUES FELDSPATHS

	ORTHOSE			ALBITE	
	A	B	C	D	E
Silice	64,00	66,00	64,00	67,63	63,00
Alumine	20,56	18,81	21,02	20,48	23,10
Potasse	14,99	13,60	13,61	0,00	0,58
Soude	»	»	»	10,21	9,82
Magnésie	»	»	traces	0,00	traces
Chaux	0,38	0,40	0,20	0,65	3,24
Oxyde de fer	»	»	0,17	»	traces
Humidité	»	1,17	0,20	»	0,40

A Chanteloube (Haute-Vienne) ; analyse de Malaguti.
B Bonnefond, près Bourganeuf; analyse de Malaguti.
C Pyrénées; analyse de Malaguti.
D Chanteloube (Haute-Vienne) ; analyse de Malaguti.
E Lockaruvska; analyse de Salvétat.

ÉMERAUDE

L'émeraude est un silicate double d'alumine et de glucine, et c'est de lui qu'on extrait cette dernière substance.

Attaque par les carbonates de potasse et de soude. — Pour l'analyser, on réduit la matière en poudre très fine et on la mélange dans un creuset de platine assez grand, avec trois ou quatre fois son poids d'un mélange à équivalents égaux de carbonate de potasse et de carbonate de soude ; on recouvre le creuset d'un couvercle concave et on le porte graduellement jusqu'au rouge. L'acide carbonique se dégage, la masse se boursoufle, de là la nécessité d'employer un creuset d'assez grande dimension, et quand le dégagement s'est ralenti, on chauffe le creuset au rouge blanc de manière à terminer l'attaque.

Silice. — On traite la substance refroidie par de l'eau, puis par de l'acide chlorhydrique en excès avec lequel on lave aussi le creuset et son couvercle, jusqu'à dissolution complète de la matière adhérente ; on évapore la liqueur avec les précautions voulues jusqu'à siccité, de manière à rendre la silice insoluble ; on humecte le résidu avec de l'acide chlorhydrique, et on arrose avec de l'eau chaude ; enfin on décante sur un filtre où l'on rassemble la silice qu'on lave, dessèche, calcine et pèse.

Séparation de l'alumine et de la glucine. — La liqueur qui contient l'alumine et la glucine est concentrée par évaporation et on la verse peu à peu, en remuant constamment, dans un excès d'une dissolution chaude et concentrée de carbonate d'ammoniaque qui précipite les deux terres, mais qui redissout la glucine. On laisse en digestion pendant au moins un jour, de manière à assurer sa dissolution complète ; on filtre et on lave l'alumine à la manière ordinaire. La liqueur est portée à l'ébullition de manière à se débarrasser de la majeure partie du carbonate d'ammoniaque, dont on détruit les dernières traces par l'acide chlorhydrique ; on l'abandonne à elle-même pour laisser tout l'acide carbonique se dégager ; enfin on reprécipite la glucine par l'ammoniaque.

Mais les émeraudes contiennent fréquemment d'autres éléments, en particulier de la chaux, de la magnésie, de l'oxyde de fer et de l'oxyde de chrome, comme le montre le tableau suivant qui résume, d'après Rivot, les analyses de quelques émeraudes :

	BÉRYL de Sibérie.	ÉMERAUDE incolore d'Aberdeen.	ÉMERAUDE de Limoges.	ÉMERAUDE verte du Pérou.
Silice	66,45	66,10	67,40	68,50
Alumine	16,45	14,58	16,10	15,75
Glucine	15,50	13,02	14,30	13,50
Chaux	»	»	0,50	»
Magnésie	»	4,16	»	»
Oxyde de fer	0,70	0,52	0,70	»
Oxyde de chrome	»	?	»	0,30
	99,40	98,38	99,00	98,05

Pour faire une analyse complète de ce minéral, le mieux serait d'employer

la méthode de Deville, qui donnerait la glucine avec l'alumine ; on séparerait ensuite ces deux bases par le carbonate d'ammoniaque.

ZIRCON

Le zircon est un silico-zirconate de fer ; comme il est fort difficile à pulvériser à cause de son extrême dureté, on commence par l'*étonner*, c'est-à-dire par le chauffer au rouge vif dans un creuset et le projeter dans une grande masse d'eau froide ; cette opération le rend fragile et permet alors de le porphyriser plus facilement.

Attaque. — On fait un mélange de 2 grammes de zircon ainsi pulvérisé avec 8 à 9 grammes de carbonate de soude pur et sec, et on le chauffe dans un creuset jusqu'au rouge vif avec les précautions que nous avons indiquées plus haut, et en agitant la masse fondue avec une spatule, de manière à maintenir en suspension le zircon, qui tend toujours à tomber au fond du creuset. L'attaque terminée, on plonge brusquement le creuset muni de son couvercle dans l'eau froide, ce qui permet de séparer facilement la matière fondue, puis on fait digérer celle-ci avec de l'eau qui dissout le silicate de soude et laisse un zirconate de soude sous la forme d'une poudre cristalline insoluble, qu'on sépare et qu'on lave.

Silice. — Ce zirconate est mis en digestion avec de l'acide chlorhydrique concentré, qui le décompose ; on évapore à sec de manière à rendre la silice insoluble et on reprend par de l'acide chlorhydrique concentré, dont il est nécessaire de prolonger beaucoup l'action, la zircone desséchée se dissolvant avec difficulté. Une fois cette dissolution obtenue, on étend d'eau et on sépare la silice, qui, lavée, desséchée et pesée, doit être essayée avec une dissolution faible de potasse dans laquelle elle se dissout en entier, si elle est bien exempte de zircone. Cette silice sera ajoutée à celle que fournira la décomposition du silicate de soude.

Séparation de la zircone et de l'oxyde de fer. — Quant à la liqueur qui contient la zircone, elle renferme en même temps l'oxyde de fer ; on en précipite les deux bases au moyen de l'ammoniaque en excès, on fait bouillir et on lave le précipité plusieurs fois avec de l'eau presque bouillante ; puis on le fait digérer de nouveau avec de l'acide chlorhydrique jusqu'à dissolution complète ; on précipite de nouveau par l'ammoniaque, et le second précipité, lavé avec les mêmes soins que le premier, est calciné et pesé. Pour séparer le fer on introduit la matière dans un tube de porcelaine, où on la traite au rouge successivement par l'hydrogène et par l'acide chlorhydrique ; la zircone reste inaltérée, et son poids retranché de celui du mélange donne le poids de l'oxyde de fer.

COMPOSITION DE QUELQUES VARIÉTÉS DE ZIRCON

	HYACINTHE (Ceylan)	ZIRCON Oural	ZIRCON Le Puy	ZIRCON Norwège
Silice	32,60	31,60	33,25	33,00
Zircone	64,50	64,75	65,80	66,35
Oxyde de fer	2,00	1,35	traces	traces
	99,10	98,70	99,05	99,55

SPHÈNE

Ce minéral est un silico-titanate de chaux qui renferme quelquefois un peu de fer et même de manganèse.

Attaque par le bisulfate d'ammoniaque. — Les acides l'attaquent difficilement, mais on peut le dissoudre avec le bisulfate d'ammoniaque : on mélange 1 gramme de sphène reduit en poudre fine avec 6 à 7 grammes de bisulfate d'ammoniaque pulvérisé, et on fait fondre le mélange dans un grand creuset de platine, en élevant graduellement la température jusqu'au petit rouge.

Silice. — Le creuset refroidi, on ajoute un peu d'acide sulfurique étendu et on chauffe de nouveau jusqu'à ce que l'acide commence à se volatiliser, puis on laisse refroidir et on traite par l'eau, qui sépare la silice. La liqueur est décantée sur un filtre sur lequel on dépose finalement la silice qu'on lave, qu'on sèche et qu'on pèse.

Chaux. — La liqueur filtrée, augmentée des eaux de lavage, contient la totalité du titane et de la chaux; on lui ajoute un excès d'ammoniaque qui précipite l'acide titanique en même temps que le fer, on filtre rapidement en laissant le moins possible au contact de l'air, et dans la liqueur filtrée on sépare la chaux par l'oxalate d'ammoniaque.

Séparation du titane et du fer. — Le mélange d'acide titanique et de sesquioxyde de fer est traité par le bisulfate de potasse, de manière à le rendre soluble, et le résultat de la fusion repris par l'eau. La liqueur étendue est décomposée par l'hyposulfite de soude, puis portée à 100 degrés, et pendant l'ébullition on ajoute de temps à autre un peu d'acide sulfureux de manière à maintenir le fer dissous à l'état de protoxyde; l'acide titanique se précipite seul; il est lavé, calciné et pesé.

II. On peut aussi attaquer le zircon par le fluorhydrate d'ammoniaque : on mélange le minéral porphyrisé avec huit fois son poids de ce fluorhydrate, et on chauffe avec de l'acide sulfurique concentré de manière à éliminer tout le fluorure de silicium et la majeure partie de l'acide sulfurique. La matière se dissout alors complètement dans une grande quantité d'eau à la température ordinaire, et dans la liqueur on dose successivement la chaux, l'acide titanique et l'oxyde de fer.

Mais cette méthode présente l'inconvénient de ne donner la silice que par différence.

ANALYSES D'ÉCHANTILLONS DE SPHÈNE

	SCHWARZENSTEIN	ARENDAL	PIÉMONT
	—	—	—
Acide titanique	43,21	40,92	38,57
Silice.	31,52	31,20	32,26
Chaux	24,18	22,25	27,65
Oxyde de fer.	»	5,06	0,76
Oxyde de manganèse . . .	»	»	0,76
	99,91	99,43	100,00

TOPAZE

Nous avons déjà indiqué (p. 280) comment on dose le fluor qu'elle contient : pour faire l'analyse complète de ce minéral, on le réduit en poudre fine et on le fond avec environ quatre fois son poids de carbonate de soude pur et sec ; il se forme ainsi du fluorure de sodium qu'on enlève par l'eau bouillante.

Alumine et silice. — Le résidu est lavé de nouveau avec de l'eau bouillante, pour continuer finalement le lavage avec une dissolution de carbonate d'ammoniaque, dont on ajoute un excès à la liqueur filtrée, et on chauffe en remplaçant à mesure celui qui s'évapore. De cette manière on précipite la silice qui a pu se dissoudre, ainsi que l'alumine. Le précipité obtenu est recueilli sur un filtre et lavé avec de l'eau contenant du carbonate d'ammoniaque.

Le mélange d'alumine et de silice est traité par l'acide chlorhydrique, puis par l'eau, on décante sur un filtre qui retient la silice, et dans la liqueur filtrée on précipite l'alumine par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Fluor. — La dissolution de laquelle on a séparé la silice et l'alumine, contient encore le fluor : on élimine par évaporation l'ammoniaque qu'elle contient, on neutralise avec de l'acide nitrique la majeure partie du carbonate de soude, mais non la totalité, puis on ajoute du chlorure de calcium qui précipite un mélange de carbonate de chaux et de fluorure de calcium. Quand le précipité, abandonné à une douce chaleur, s'est complètement rassemblé, on filtre la liqueur, on lave le dépôt et on le calcine, puis on le traite par de l'acide acétique qui dissout tout le carbonate de chaux. On évapore à sec au bain-marie, de manière à chasser l'acide en excès sans toutefois décomposer l'acétate de chaux, qu'on enlève ensuite par l'eau bouillante, et de cette manière on isole le fluorure de calcium qu'on lave, qu'on calcine et qu'on pèse.

SILICATES CONTENANT DU BORE

1° Silicates attaquables par les acides. — Datholite. — La matière réduite en poudre fine est décomposée par l'acide chlorhydrique, en la maintenant quelques heures en contact avec un excès de cet acide à la

température de 50 à 60 degrés; on ajoute ensuite une dissolution saturée de chlorure de calcium et de l'ammoniaque pour saturer les acides libres : l'acide borique et la silice passent alors à l'état de sels de chaux, et l'on peut évaporer sans avoir à craindre la moindre perte de bore. On introduit alors la matière dans un creuset de platine avec un mélange de chlorures alcalins, et l'on chauffe comme il a été dit (p. 256); la majeure partie du borate de chaux cristallise et se réunit en anneau à la surface, tandis que le silicate de chaux reste au fond du creuset. Après refroidissement de la masse, on détache l'anneau de borate de chaux que l'on met de côté; on fond de nouveau ce qui reste dans le creuset, de manière à faire cristalliser le peu de borate de chaux qui peut rester mélangé encore au silicate, puis au bout de quelques minutes on chauffe le fond du creuset aussi fortement que possible, de manière à fritter et à agglomérer le silicate de chaux. Cela fait, on traite par l'eau froide l'anneau et la masse refroidie; tout l'acide borique est à l'état de borate de chaux cristallisé, mélangé au silicate de chaux qui se présente sous la forme de petits grains à demi fondus, quelquefois en petits cristaux; on a là une matière qui se lave facilement et qu'on pèse après dessiccation. Le mélange est alors traité à chaud par l'acide nitrique, puis évaporé à sec; en reprenant le résidu par du nitrate d'ammoniaque, on dissout la chaux qu'on précipitera dans la liqueur par l'oxalate d'ammoniaque; il reste de la silice qu'on lave, sèche, calcine et pèse, et, par différence, on a le poids de l'acide borique.

2° Silicates inattaquables par les acides. — La fusion avec le mélange de carbonates de potasse et de soude en excès réussit à décomposer tous les silicates, même ceux que les acides n'attaquent pas. La masse refroidie est reprise par de l'eau chaude, contenant du chlorhydrate d'ammoniaque, la liqueur évaporée à sec, et le résidu traité par l'eau qui laisse les bases insolubles et la silice; la dissolution filtrée contient *tout* l'acide borique et un peu de silice. On détruit par l'acide chlorhydrique les carbonates alcalins qu'elle renferme et on chauffe doucement pour chasser l'acide carbonique, puis on ajoute du chlorure de calcium et de l'ammoniaque, et on continue l'analyse comme il est dit plus haut.

3° Silicates contenant simultanément du bore et du fluor. — Enfin un silicate peut contenir simultanément du fluor et du bore. Voici comment M. Ditte conseille d'opérer pour les séparer :

On dissout la matière dans l'acide chlorhydrique et on précipite les bases, en évitant de le faire avec des réactifs qui, comme les carbonates alcalins, précipiteraient le chlorure de calcium, puis on ajoute un excès de ce chlorure et de l'ammoniaque. Cela fait, on évapore à sec et on chauffe le résidu dans le mélange de chlorures alcalins; le borate de chaux cristallise, le fluorure de calcium, qui s'est d'abord déposé sous la forme gélatineuse qui le rend si difficile à laver, devient dense par calcination, de sorte qu'après refroidissement l'eau froide permet d'isoler facilement le mélange de borate de chaux et de fluorure de calcium, qu'on lave, sèche et pèse; on en sépare le borate par une dissolution concentrée et chaude de nitrate d'ammoniaque, qui le dissout

entièrement sans attaquer le fluorure, et celui-ci, lavé, séché et pesé permet de déterminer par différence le poids du borate de chaux.

SILICATES ALCALINS

Essai du verre soluble. — *Eau.* — Si le verre ne contient qu'un alcali, potasse ou soude, et que la substance soit liquide, on en pèse une petite quantité dans une capsule de platine, on évapore doucement jusqu'à ce qu'une lame de verre froid placée au-dessus de la capsule ne se ternisse plus et que toute crépitation ait cessé. On pèse alors de nouveau; par différence on obtient l'eau.

Alcalis. — Pour doser les alcalis on prend un nouvel échantillon, et s'il s'agit d'un silicate solide on le pulvérise finement pour le dissoudre ensuite dans l'eau bouillante. Dans l'un et l'autre cas on dose la soude et la potasse libres au moyen d'une liqueur titrée d'acide chlorhydrique en colorant la liqueur avec du tournesol.

Si l'on a affaire à un verre contenant à la fois potasse et soude, on commence par séparer la silice en évaporant à sec en présence d'acide chlorhydrique en excès, puis on reprend par l'eau et l'acide chlorhydrique; on a ainsi une liqueur dans laquelle on dose séparément la potasse et la soude. (V. p. 276).

HYDROFLUOSILICATES

Ces sels traités à chaud par de l'acide sulfurique concentré perdent tout leur fluor et leur silicium à l'état de fluorure de silicium et d'acide fluorhydrique, tandis que le métal reste à l'état de sulfate; on chauffe celui-ci de manière à éliminer l'acide sulfurique en excès, et on le pèse. S'il s'agit d'un sulfate alcalin, il faut opérer la calcination en présence d'un petit morceau de carbonate d'ammoniaque, et si l'on a affaire à un sel qu'on sait exempt d'eau, on peut de cette manière déterminer sa composition.

Si l'hydrofluosilicate est hydraté, on dose l'eau au moyen de l'oxyde de plomb de la manière suivante : On mélange un poids déterminé de matière avec sept ou huit fois autant de litharge finement pulvérisée et récemment calcinée, puis le mélange introduit dans une petite cornue et recouvert d'une couche de litharge est chauffé sans atteindre le rouge; la masse fond pendant que l'eau se volatilise, de sorte que si l'on a pesé la cornue, la diminution que son poids éprouve donne approximativement le poids de l'eau contenue dans la matière à analyser.

Si l'hydrofluosilicate est mélangé à d'autres sels, ou s'il est en dissolution, on le décompose par un très léger excès de carbonate de soude; s'il est très peu soluble, on le réduit en poudre fine, et on le décompose par du carbonate de soude en léger excès. A la température d'ébullition, l'hydrofluosilicate se décompose, son fluor passe à l'état de fluorure de sodium, et l'oxyde métallique devient silicate; une partie de la silice reste en dissolution, de sorte que son dosage est divisé en deux parties. Le silicate précipité sera séparé, puis, après lavage, traité d'après la méthode ordinaire. Quant à la liqueur, elle

contient toujours avec le fluorure alcalin une quantité plus ou moins grande de silice.

Pour séparer celle-ci, on verse dans la liqueur qui la contient une dissolution d'oxyde de zinc dans l'ammoniaque qu'on ajoute tant qu'il se forme un précipité. On évapore au bain-marie jusqu'à siccité. En reprenant ensuite par l'eau, on redissout le carbonate et le fluorure alcalin, mais la silice reste complètement inattaquée avec l'oxyde de zinc. Pour les séparer, on reprend le mélange par l'acide nitrique, puis par l'eau, qui enlèvent tout l'oxyde de zinc, en sorte qu'il est possible de déposer la silice sur un filtre; on la traite comme d'ordinaire.

Dans la liqueur fluorée on précipite le fluor à l'état de fluorure de calcium, qui est mélangé avec du carbonate de chaux; on traite le mélange séparé sur un filtre, lavé, puis calciné, par de l'acide acétique qui attaque le carbonate seul, on évapore à sec, on reprend par l'eau qui dissout l'acétate de chaux et laisse insoluble le fluorure inattaqué qu'on lave à l'eau chaude, qu'on sèche et qu'on pèse.

ARGILES, KAOLINS ET MATIÈRES INDUSTRIELLES QUI EN DÉRIVENT

Origine des argiles. — Les poteries, depuis la porcelaine jusqu'aux briques, sont constituées par des matières auxquelles on donne le nom d'argiles et qui sont susceptibles de se façonner avec plus ou moins de facilité, suivant leur nature, et de donner par la cuisson des produits très différents.

Les argiles sont des silicates d'alumine hydratés qui proviennent de la désagrégation des feldspaths et des roches que ces minéraux constituent, sous l'influence prolongée de l'eau et de l'acide carbonique qui a pour résultat d'appauvrir ces matières en alcali. C'est ainsi que l'orthose, qui de tous ces feldspaths est celui qui se décompose le plus facilement, perd peu à peu sa transparence, sa dureté, son éclat, et se change en une matière terreuse, le kaolin; cette transformation est lente et progressive, en sorte qu'on peut trouver tous les degrés, depuis le kaolin pur jusqu'aux cristaux inaltérés de feldspath, le premier correspondant à $Al^2O^3, 2SiO^2, 2HO$, et le second à $KO, Al^2O^3, 6SiO^2$:

$$KO, Al^2O^3, 6SiO^2 + CO^2 + 2HO = CO^2, KO + 4SiO^2 + Al^2O^3, 2SiO^2, 2HO.$$

Si les produits de la décomposition des feldspaths restent dans le gisement primitif, ils offrent un grand degré de pureté; mais s'ils ont été transportés par l'action des eaux, ils sont mélangés avec des substances étrangères: oxydes de fer et de manganèse, carbonates de chaux, de magnésie et de fer, débris fins de quartz, de mica et même de matières organiques; ces mélanges constituent les *argiles*.

L'analyse des argiles comprendra donc au moins deux opérations:

1° L'analyse *élémentaire* qui aura pour but d'établir la composition centésimale de la matière;

2° L'analyse *immédiate*, dont le but sera de déterminer autant que possible l'état dans lequel les éléments qui figurent dans une argile y sont engagés, et de

déterminer quelle est la quantité de feldspath inaltéré, la proportion de silice libre, celle qui est combinée, etc.

L'analyse chimique est ici insuffisante, l'argile étant non pas une substance définie, mais un mélange de combinaisons distinctes jouissant de propriétés diverses, de telle façon que deux argiles ayant la même composition centésimale peuvent présenter des qualités très différentes quand il s'agit de les utiliser à la confection de poteries.

Les produits que donne une argile à la cuisson, et par suite l'emploi dont elle est susceptible, étant très différents, suivant qu'elle-même se comporte au feu de telle ou telle manière, il est extrêmement important de connaître ce qu'elle devient quand on la chauffe; cette donnée fournit des renseignements précieux sur la nature des produits qu'elle est capable de donner, elle indiquera en outre quelle est la température la plus convenable pour la cuisson. Cet essai des argiles à l'action du feu a quelquefois reçu le nom d'*analyse pyrométrique*.

Nous examinerons successivement l'analyse des argiles et des kaolins à ces divers points de vue.

ANALYSE MÉCANIQUE DE L'ARGILE. — L'analyse mécanique peut être effectuée avec ou sans le concours de l'eau, par lévigation ou avec des tamis; en général on combine ces deux manières d'opérer.

Le principe de l'analyse par lévigation consiste à mettre en suspension dans un courant d'eau un échantillon d'argile, les choses étant disposées de telle sorte qu'on puisse recueillir les parties qui, en raison de leur poids, de leur densité ou de leur forme, résistent à l'entraînement. On conçoit tout ce qu'une pareille détermination a d'arbitraire; mais si l'on opère toujours avec le même appareil et avec des vitesses du courant d'eau graduellement croissantes, il sera possible de séparer une argile en un certain nombre de parties, jouissant de propriétés tout à fait comparables pour tous les échantillons analysés, et d'obtenir par conséquent des données importantes relatives à la composition d'une argile comparée à d'autres dont les propriétés sont connues.

Appareil de Schulze. — Un des appareils de lévigation les plus simples est celui que représente la figure 46 : il se compose d'une flûte à champagne B de 20 centimètres de haut et de 7 centimètres de diamètre à l'orifice; sur ce verre est mastiqué un anneau de laiton *a* portant un trop-plein *b* légèrement recourbé à son extrémité.

On place l'argile à analyser dans ce vase où elle est mise en suspension par un courant d'eau amené par un tube à entonnoir plongeant presque jusqu'au fond du verre, et communiquant avec un réservoir supérieur au moyen d'un robinet; elle s'écoule ensuite par *b* dans un vase C où on la recueille. Pour produire avec cet appareil un courant d'eau possédant une vitesse facile à reproduire, on observe la hauteur constante à laquelle le liquide se trouve soulevé dans le tube à entonnoir, et l'on conçoit qu'en ouvrant plus ou moins le robinet R il soit possible d'établir dans ce tube telle dénivellation qu'on voudra, et par suite de reproduire toujours la même vitesse. Il est bien entendu que si on

veut éviter toute surveillance de l'appareil, le réservoir A devra être alimenté par un vase de Mariotte. Ceci posé, voici de quelle manière on fait un essai :

On met dans une capsule 30 grammes d'argile séchée à l'air, on ajoute deux à trois fois son volume d'eau et on fait bouillir pendant une demi-heure environ, de manière à bien désagréger la matière. Après refroidissement le tout est introduit dans le verre B, et on établit le courant d'eau en s'arrangeant de manière à ce que le niveau du liquide dans le tube droit soit surélevé de 20 centimètres. L'argile est bientôt mise en suspension, les parties les plus légères sont entraînées en donnant d'abord une liqueur trouble, mais peu à peu elle s'éclaircit et l'eau finit par couler claire en *b*, les parties qui restent ayant un poids trop considérable pour être entraînées; on arrête alors le courant d'eau,

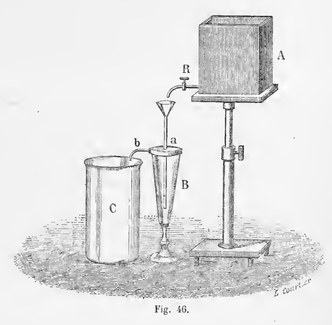


Fig. 46.

on recueille le contenu du verre, qui, avec cette vitesse, est constitué par le *sable grossier*. On laisse reposer le liquide du vase C pendant au moins 6 heures, on décante alors le liquide clair et on verse le dépôt dans le vase B. On recommence de nouveau la lévigation, mais cette fois en établissant une différence de niveau qui est seulement de 3 centimètres, et quand le liquide coule clair en *b* on arrête l'opération; le résidu obtenu correspond au sable fin. L'appareil ne permet pas la séparation des trois autres parties qui constituent l'échantillon (V. plus loin). On peut toutefois obtenir leur somme en reprenant un second échantillon, qu'on pèse avant et après calcination, de manière à déterminer la teneur en eau. Si alors du poids de l'échantillon on retranche ceux de l'eau et du sable, on a celui de la substance argileuse.

Appareil de Schöne. — L'appareil de Schöne est encore fondé sur le même principe que le précédent, mais disposé de manière à séparer une argile

quelconque en cinq parties, dont chacune est caractérisée par des propriétés plastiques, une densité et une grosseur de grain déterminées, résumées dans le tableau suivant :

1° Argile plastique.	Cette première partie, constituée par les particules les plus fines, possède au plus haut degré les propriétés de l'argile. Densité : = 2,2. Grosseur du grain : $\frac{1}{100}$ de millimètre. Vitesse d'écoulement correspondante à 0,20 millimètre par seconde.
2° Argile maigre.	Argile contenant déjà du sable et donnant une pâte courte. Densité : 2,2 à 2,6. Grosseur du grain : $\frac{25}{1000}$ de millim. Vitesse d'écoulement correspondante à 0,48 millimètre par seconde.
3° Sable impalpable, sensible aux doigts	Ne forme plus pâte avec l'eau, mais ne contient pas de grains. Densité : 2,6. Diamètre du grain : $\frac{4}{100}$ de millimètre. Vitesse d'écoulement : 0,19 millimètre par seconde.
4° Sable fin	Grosseur du grain : $\frac{4}{100}$ à $\frac{20}{100}$ de millimètre. Hauteur de l'eau dans B : 3 centimètres.
5° Sable grossier.	Grosseur du grain : $\frac{2}{10}$ de millimètre. Hauteur de l'eau dans B : 20 centimètres.

On voit qu'en tenant compte de la grosseur et de la forme des différents éléments qui constituent une argile plutôt que de leur nature chimique, on arrive assez bien à la séparer en un certain nombre de parties dont chacune correspond à un ensemble d'avantages ou d'inconvénients au point de vue des applications.

Cela posé, voici comment est disposé l'appareil de Schöne : Il se compose d'une allonge ABC (fig. 47), formée d'une partie conique de 50 centimètres de long suivie d'une portion cylindrique de 10 centimètres de long et 5 centimètres de diamètre; cette dernière est munie en B d'une tubulure sur laquelle on place un bouchon percé d'un trou, et dans lequel est placé un tube *abc* de 3 millimètres de diamètre intérieur, courbé en Z. Les angles sont vifs en *a* et *b*, sans toutefois que le diamètre du tube soit altéré; en *b*, et, autant que possible, dans l'axe de *ab* est ménagé un orifice de $1^{mm},5$ à $1^{mm},66$ de diamètre, à bords fondus, et placé de telle sorte que le liquide qui en sort suive à peu près la bissectrice de l'angle *abc*. Cet orifice doit être au point le plus bas de la courbure *b*.

A son autre extrémité l'allonge se recourbe en un tube DEF de 4 à 5 millimètres de diamètre intérieur qui remonte à peu près jusqu'au bas de la partie cylindrique de l'allonge.

Le tube *bc* est gradué en centimètres depuis l'ouverture *b* qui correspond au zéro jusqu'à 1 mètre plus haut, puis :

de 1 à 5	centimètres	en millimètres,
5 à 10	—	en quarts de centimètre,
10 à 50	—	en demi-centimètres,
50 à 100	—	en centimètres seulement.

La figure 48 montre l'appareil complet; l'allonge, figurée en BD*d*, peut être mise en relation avec un réservoir supérieur M au moyen d'un tuyau LM muni d'un robinet Z, de sorte qu'il est possible, quand on le veut, de faire passer à travers l'appareil un courant d'eau qui s'écoule par l'orifice *b* dans un vase convenablement disposé, où on recueille le liquide.

Pour faire une détermination, on désagrège d'abord l'échantillon d'argile en le faisant bouillir avec de l'eau; on verse le liquide sur un tamis de $\frac{2}{10}$ de millimètre et on lave avec de l'eau la matière qu'on y dépose. De cette manière on sépare les parties les plus grossières que le faible courant d'eau de l'appareil serait impuissant à soulever, et on n'arrête le lavage au tamis que quand l'eau qu'on y verse passe absolument claire.

Le liquide est abandonné dans un vase aussi bas que possible, où on le laisse reposer pendant une ou deux heures, puis on décante alors la liqueur dans un autre vase où un nouveau dépôt s'effectue pendant qu'on soumet le premier à la lévigation. A cet effet, on commence par faire arriver de l'eau fournie par un réservoir placé à un niveau plus haut que tout l'appareil, et en manœuvrant convenablement le robinet d'arrivée on se débarrasse de toute bulle d'air dont la présence provoquerait ultérieurement des soubresauts. Ce résultat obtenu on vide presque complètement l'allonge avec un siphon, puis en s'aidant d'une pissette on y fait tomber l'échantillon; pendant ce temps, le robinet d'arrivée de l'eau doit être très légèrement ouvert, de manière à déterminer un écoulement très lent, ce qui permet d'éviter toute rentrée d'air dans la partie D*d* de l'allonge et aussi toute obstruction. On doit s'y prendre de telle sorte que lorsque tout l'échantillon est introduit, le niveau de l'eau atteigne tout au plus le bas de la partie cylindrique de l'allonge. On met alors en place le bouchon qui ferme celle-ci et on fait monter très lentement l'eau qui bientôt remplit tout l'appareil et s'écoule par le trou *b*; comme le débit de celui-ci est insuffisant, l'eau s'élève un peu dans la branche

Fig. 47.

verticale bc à un niveau qui est en rapport direct avec la vitesse du courant d'eau, de sorte qu'une étude préalable de l'appareil permet de la déduire de la hauteur atteinte, et qu'il est possible d'opérer avec une vitesse déterminée.

On commence par marcher à la plus petite vitesse qu'on veut employer; une partie de la matière est entraînée, et on la recueille dans un vase placé au-dessous de b. Bientôt l'eau passe claire, on enlève alors le vase destiné à recueillir

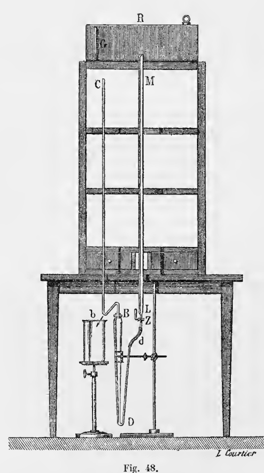


Fig. 48.

le liquide, on le remplace par un autre et on augmente la vitesse pour l'amener à la valeur suivante et ainsi de suite.

Avec les vitesses les plus faibles, jusqu'à $0^{mm},2$, il suffit de faire passer à travers l'appareil 2 litres d'eau. Pour $0^{mm},2$ à $0^{m},5$, il en faut 3 litres; pour $0^{mm},5$ à 1 millimètre, 4 litres; 1 millimètre et au-dessus, 5 litres, mais il n'y a aucun inconvénient à augmenter ces quantités.

Quand toutes les lévigations sont obtenues, on laisse reposer les liquides jus-

qu'à dépôt complet, on décante alors l'eau avec un siphon, et finalement les dépôts sont placés dans des capsules tarées, séchés et pesés.

Remarque. Certaines argiles donnent dans l'appareil de Schöne une mousse très gênante, qui empêche souvent la lecture exacte du niveau de l'eau : il convient alors de souffler avec un tube de caoutchouc, de manière à obtenir une surface libre, puis de faire la lecture aussitôt après. Dans beaucoup de cas il est en outre nécessaire de remplacer l'ébuilition avec l'eau par un traitement à l'acide chlorhydrique étendu, pour détruire les amas de carbonate de chaux que l'ébullition est impuissante à désagréger; ce traitement diminue d'ailleurs les chances de mousse. Il va sans dire que la substance solide devra être ensuite débarrassée de l'acide chlorhydrique dont la présence modifierait les conditions de la lévigation.

ANALYSE CHIMIQUE DE L'ARGILE. — Les analyses d'argiles peuvent se faire par la méthode générale que nous avons indiquée à propos des silicates (p. 262), en employant pour l'attaque 1 partie de carbonate de chaux pour 1 partie d'argile : avec ces proportions on obtient un verre qui s'attaque bien sous l'action des acides. Toutefois il y a certaines précautions à prendre pour la détermination de l'eau des argiles et du kaolin.

Détermination de l'eau. — Si l'on a affaire à un kaolin bien pur, il ne contient que de l'eau comme matière volatile. On la détermine : 1° par une dessiccation à 110-115 degrés dans une étuve ou sur un bain de sable, suivie d'une pesée : on détermine ainsi l'eau hygrométrique; 2° on calcine le kaolin à la plus forte température qu'on peut produire : on détermine ainsi l'eau combinée.

Pour les argiles, ces déterminations sont beaucoup plus délicates en raison de la complexité de la substance, qui renferme toujours, en effet, des matières organiques, charbonneuses ou bitumineuses, des carbonates, parfois de la pyrite, toutes substances susceptibles de se volatiliser ou de se décomposer en partie. En outre, il faut tenir compte de l'absorption d'oxygène due au grillage des sulfures, à la transformation du protoxyde de fer en sesquioxyde etc. Or, on n'a aucune indication sur la température à laquelle ces pertes ou gains ont lieu; pour les carbonates, par exemple, l'acide carbonique se dégage à des températures très différentes, suivant qu'il s'agit de ceux de chaux, de magnésie ou de fer.

Quand les argiles contiennent du carbonate de chaux, le procédé indiqué (p. 216) pour les calcaires argileux peut être employé. Si l'on a affaire à des kaolins, on détermine le carbonate de chaux qu'ils renferment en les faisant bouillir avec du chlorhydrate d'ammoniaque.

Kaolin attaquable par les acides. — Il arrive parfois qu'un kaolin est attaquable par l'acide sulfurique concentré ou par un autre acide. Dans ce cas on peut opérer comme il suit : la matière broyée est pesée, puis exposée à l'air pour lui faire perdre ou gagner toute l'humidité possible; on y ajoute quel-

ques gouttes d'eau, puis de l'acide sulfurique de manière à avoir une liqueur contenant parties égales des deux matières, puis on chauffe pour chasser la plus grande partie de l'acide sulfurique libre. On reprend par l'eau, la silice reste insoluble, on la sépare sur un filtre et on la pèse après l'avoir desséchée et calcinée.

Dans la liqueur filtrée, on précipite l'acide sulfurique par le nitrate de baryte dont on ajoute un excès aussi petit que possible, on chauffe doucement avec de l'acide azotique en excès, et on sépare le sulfate de baryte. La liqueur est évaporée doucement à sec sur un bain de sable, tant qu'il se dégage des vapeurs d'acide nitrique, puis on reprend par l'eau et le nitrate d'ammoniaque; l'alumine se sépare, on la lave et on la pèse.

La liqueur chargée de nitrate d'ammoniaque est traitée comme nous l'avons dit (p. 275), l'oxalate de chaux obtenu pouvant contenir de la baryte dont il faudra le séparer. Lorsqu'on a décomposé les sels ammoniacaux et détruit les nitrates par l'acide oxalique et qu'on reprend par l'eau, on dissout les alcalis à l'état de carbonates; ceux-ci, traités avec précaution par l'acide chlorhydrique, passent à l'état de chlorures, qu'on sépare comme nous l'avons indiqué (p. 276). Quant aux carbonates de baryte et de magnésie qui constituaient le résidu insoluble dans l'eau, on les traite par l'acide sulfurique faible qui dissout la magnésie et le manganèse, s'il s'en trouve dans la matière, pendant que le sulfate de baryte demeure insoluble; on le sépare par filtration, après avoir préalablement fait bouillir la liqueur, on le calcine et on le pèse. La liqueur qui renferme les sulfates de manganèse et de magnésie est évaporée, et le résidu calciné au petit rouge est repris par l'eau, avec une goutte de sulfhydrate d'ammoniaque et de chlorhydrate d'ammoniaque; on sépare ainsi le manganèse à l'état de sulfure. Celui-ci, déposé immédiatement sur un filtre, est lavé sans interruption avec de l'eau à laquelle on a ajouté du sulfhydrate d'ammoniaque (20 grammes d'eau avec 4 ou 5 gouttes de sulfhydrate), puis finalement on calcine le filtre, on reprend le résidu par l'acide sulfurique et on pèse le sulfate de manganèse; par différence avec le poids précédemment trouvé, on a celui du sulfate de magnésie. Il est d'ailleurs facile de doser celle-ci à la manière ordinaire au moyen du phosphate de soude.

ANALYSE PYROMÉTRIQUE. — La manière dont une argile se comporte au feu offre une importance extrême : suivant qu'elle sera fusible ou réfractaire, on pourra l'employer à des usages très divers.

La manière dont une argile se conduit au feu dépend de la proportion de silice, d'alumine et de fluor qu'elle renferme; et de deux argiles la plus difficilement fusible est celle qui contient le plus d'alumine par rapport à la quantité d'acide silicique et de fluor. Si dans deux argiles les proportions d'alumine et de fluor sont les mêmes, la plus difficilement fusible est celle qui renferme le moins d'acide silicique.

L'essai pyrométrique des argiles peut se faire soit d'une manière empirique, soit par un procédé scientifique.

1° *Essai empirique.* — On partage un morceau d'argile séchée à l'air en deux

parties égales; on cuit l'une, puis on les pulvérise séparément, et on mélange les deux poudres obtenues; on humecte avec un peu d'eau de manière à faire une pâte qu'on cuit à une température connue, par exemple celle d'un four à porcelaine en pleine activité, et l'on examine après la cuisson les modifications subies par l'échantillon, sa cassure, son éclat, sa vitrification, bref tout ce qui peut instruire sur le ramollissement éprouvé; l'argile est d'autant plus réfractaire que ces modifications sont moins accentuées. On fait d'ailleurs en général plusieurs essais sur des échantillons, chauffés à nu, enveloppés dans des vases ouverts ou fermés, etc.

Pour les briques, on cuit des échantillons fabriqués avec de l'argile, soit pure soit mélangée de proportions connues de sable. Ces essais doivent autant que possible se faire par comparaison avec des argiles connues dont on cuit en même temps des échantillons de même forme, la température à laquelle on fait ces opérations étant, quelques précautions qu'on prenne, sujette à varier dans de larges limites.

2° *Méthode de Richters et de Bischof.* — La méthode précédente manque évidemment de précision. — Pour obtenir des résultats comparables, il faut commencer par opérer à des températures fixes bien connues, comme celles de la fusion de l'acier, du fer ou du platine.

Cela étant, on peut opérer de deux manières différentes pour effectuer les essais. Dans la première, on chauffe l'argile à essayer à une des températures précédentes et, après refroidissement, on examine l'échantillon de manière à constater s'il y a eu ou non fusion, ce qu'il est très difficile de constater à l'œil pendant l'opération. Pour faire cet examen, le mieux est de briser la matière. Si la surface de la cassure ne happe pas à la langue, si un trait qu'on y trace à la plume reste net, on a affaire à une substance qui a fondu, c'est-à-dire à une porcelaine; ce sont les caractères opposés à ceux que présentera le bloc si on a de la faïence. Il va sans dire que ces opérations se font toujours par comparaison avec une argile normale.

Une seconde manière d'opérer qui fournit de meilleurs résultats consiste à essayer successivement des mélanges de l'argile avec des proportions variables d'alumine, de silice ou d'un mélange de ces deux matières jusqu'à ce que le mélange obtenu se comporte au feu comme l'argile normale. De la quantité de substance ajoutée on déduit un nombre qui représente la résistance au feu de l'argile essayée par rapport à l'argile normale.

MÉTHODE DE H. DEVILLE POUR L'ANALYSE DES ARGILES

L'analyse des argiles, et d'une manière générale des substances renfermant de l'alumine, peut s'effectuer par une méthode particulière, reposant sur ce fait qu'à part le disthène et le corindon qui sont anhydres, ces substances sont hydratées et attaquables par l'acide sulfurique employé en grand excès.

Les argiles peuvent renfermer les éléments suivants :

Silice.	Potasse.	Eau.
Alumine.	Soude.	Acide carbonique.
Fer.	Soufre.	Acide phosphorique.
Chaux.	Titane.	
Magnésie.	Vanadium.	

Eau. — Nous avons indiqué plus haut (p. 298) comment on la recherche et quelle incertitude comporte son dosage.

Carbonates de chaux et de magnésie. — Leur détermination se fait habituellement en traitant la matière alumineuse brute par l'acide chlorhydrique ou azotique, ou par l'acide acétique. Si l'on emploie les deux premiers acides, il faut les prendre étendus de manière à ne pas dissoudre d'alumine, mais même dans ces conditions du phosphate de chaux peut se dissoudre, et il convient alors de traiter la liqueur par de l'ammoniaque qui formera un trouble, s'il y a du phosphate de chaux.

Recherche du phosphate de chaux. — Si ce trouble se produit on laisse déposer, on recueille le phosphate, on le sépare et on le pèse après calcination. Pour en déterminer la composition, on le redissout dans l'acide nitrique que l'on sature ensuite par l'ammoniaque, jusqu'à ce que le précipité formé tout d'abord se redissolve avec peine, et dans la liqueur on dose la chaux à l'état d'oxalate qu'on sépare et qui, après lavage, est calciné, puis pesé. Le liquide ne contenant plus que de l'acide phosphorique, on l'évapore à sec dans une capsule de platine tarée, en présence d'un excès connu de chaux, et on calcine au rouge jusqu'à décomposition de toutes les matières volatiles. L'augmentation de poids donne celui de l'acide phosphorique fixé.

Dosage de l'acide phosphorique à l'état de phosphomolybdate d'ammoniaque. — On peut aussi doser l'acide phosphorique par les méthodes ordinaires, par exemple à l'état de phosphomolybdate d'ammoniaque. Pour cela on ajoute à la liqueur acidulée par l'acide nitrique un excès de molybdate d'ammoniaque en solution nitrique (150 grammes de molybdate dissous dans un litre d'eau auquel on ajoute ensuite 1 litre d'acide nitrique pur du commerce), il se forme immédiatement un précipité jaune de phosphomolybdate insoluble dans l'acide nitrique. On le rassemble en portant la liqueur à l'ébullition, et on le recueille sur un filtre après refroidissement, puis on le lave avec de l'eau aiguisée d'un centième d'acide nitrique. Le phosphomolybdate est ensuite redissous sur le filtre même par de l'ammoniaque ajoutée en aussi petite quantité que possible.

La dissolution ainsi obtenue est alors neutralisée presque complètement par l'acide chlorhydrique, en ajoutant celui-ci peu à peu jusqu'à ce que le précipité formé se redissolve avec difficulté, puis l'acide phosphorique est précipité de nouveau avec un excès de liqueur ammoniaco-magnésienne (p. 184). Toutes ces opérations ne doivent pas donner un volume de liqueur dépassant 100 à 110 centimètres cubes; dans ces conditions deux à trois heures suffisent pour que le phosphate ammoniaco-magnésien soit complètement déposé; on le sépare sur

un filtre et on le lave avec de l'eau ammoniacale jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus le nitrate d'argent. Le précipité desséché, puis séparé du filtre, qu'on brûle à part, est calciné d'abord sur un bec ordinaire, puis à la soufflerie, de manière à volatiliser la petite quantité d'acide molybdique qui pourrait lui être mélangé.

Magnésie. — Quand il y en a, la magnésie reste à l'état de chlorure ou de nitrate dans la liqueur de laquelle on a séparé le phosphate de chaux; on la précipite au moyen du phosphate de soude, en présence d'un excès d'ammoniaque.

Attaque de l'argile. — L'argile dépouillée de carbonates qui reste sur le filtre est séchée, puis on la fait tomber dans une capsule de platine; on brûle le filtre dont on ajoute la cendre à la matière principale et on traite le tout par un grand excès d'acide sulfurique (5 à 6 fois le poids de la matière). On ajoute d'abord à l'acide sulfurique le $\frac{1}{3}$ de son poids d'eau, et on évapore jusqu'à ce qu'il commence à se dégager d'abondantes vapeurs en ayant soin d'agiter de temps en temps.

Silice. — Titane. — Quand l'attaque est devenue complète, l'argile est changée en un magma presque solide; on le fait tomber dans un vase de $\frac{1}{2}$ litre contenant de l'eau que l'on agite pour éviter un trop grand échauffement et on lave la capsule avec soin; tout a été dissous par l'acide sulfurique, sauf la silice; mais s'il y a du titane, il ne demeurera en dissolution que si la liqueur est maintenue toujours froide; de plus, l'attaque de la matière par l'eau pourra ne se faire qu'avec lenteur, car le sulfate d'alumine chauffé avec un excès d'acide sulfurique ne se dissout plus ensuite que difficilement. On accélère la dissolution en ajoutant 10 à 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à la liqueur, qui devient jaune foncé s'il y a du fer dans l'argile analysée.

L'action de l'eau étant épuisée, on décante, et on jette sur un filtre la silice demeurée insoluble. On la lave avec de l'eau froide et on réunit la liqueur et toutes les eaux de lavage dans un grand ballon où on les fait bouillir. L'acide titanique se précipite sous la forme d'une poudre blanche, et au bout d'une heure on le dépose sur un filtre où on le lave pour ensuite le sécher et le peser; c'est la seule manière de séparer l'acide titanique d'une solution acide de telle façon qu'il puisse être filtré et lavé, assez difficilement d'ailleurs.

Alumine. — Fer. — Alcalis. — La dissolution filtrée renferme encore :

Sulfate d'alumine.
Sulfate de fer.
Sulfates alcalins.

On l'évapore à sec, on calcine dans un moufle pour chasser les dernières traces

d'acide sulfurique, où bien on chauffe à la lampe jusqu'à ce que la matière présente un poids constant. On favorise beaucoup la décomposition des sulfates en leur ajoutant un morceau de carbonate d'ammoniaque qui prend l'état sphéroïdal et se volatilise lentement. La masse étant refroidie, on la traite par l'eau qui enlève les sulfates alcalins et laisse l'alumine et l'oxyde de fer qu'on lave, sèche et pèse; on fait ensuite la séparation des deux oxydes comme nous l'avons indiqué (p. 272).

Les sulfates alcalins sont évaporés, calcinés au rouge et pesés. On les redissout alors dans l'eau, on ajoute un excès de chlorure de platine, on évapore à sec et on reprend par l'alcool absolu qui laisse insolubles le chlorure double de platine et de potassium et le sulfate de soude; ce résidu est traité par l'eau qui ne laisse plus que le chloroplatinate de potassium, dont le poids sert à déterminer la quantité de potasse; on en déduit la soude par différence.

Pyrite. — Les argiles peuvent contenir de la pyrite, et dans ce cas elles sont généralement bleuâtres. Pour la reconnaître, ce qui est très important au point de vue des applications, on traite l'argile par de l'acide hypochloreux, elle se décolore, la matière organique s'oxydant, et la pyrite se dissout. On ne trouve ordinairement que du sulfate de fer dans la liqueur filtrée, car l'acide hypochloreux ne dissout que difficilement les sels de chaux. On dose l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte dans la liqueur rendue acide par l'acide nitrique, et on calcule le fer correspondant à l'acide sulfurique; on peut aussi, comme vérification, évaporer la liqueur à sec, chauffer le résidu vers 200 degrés, puis reprendre par l'eau qui dissout le nitrate de baryte et laisse l'oxyde de fer qu'on peut laver et peser.

Vanadium. — Les matières argileuses contiennent quelquefois du vanadium. La meilleure manière d'en constater la présence consiste à fondre l'argile dans un creuset de fer avec trois fois son poids de soude caustique à laquelle il est bon d'ajouter 15 à 20 centièmes d'un nitrate alcalin. On obtient ainsi une matière fondue souvent colorée en vert par un peu de manganèse; on la reprend par l'eau qui laisse un silico-aluminate de potasse et de soude; on verse quelques gouttes d'alcool dans la dissolution alcaline et on chauffe; tout le manganèse se précipite à l'état d'oxyde rouge. Enfin on décante et on fait passer un courant d'acide sulfhydrique dans la liqueur qui, si elle contient du vanadium, devient d'un rouge vineux analogue à celui du permanganate de potasse.

On décompose alors le sulfure de sodium par la quantité d'acide chlorhydrique juste nécessaire, et il est bon de mettre à part une partie de la liqueur sulfureuse pour saturer l'acide chlorhydrique dans le cas où l'on en aurait ajouté trop, puis on abandonne la liqueur à elle-même jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'hydrogène sulfuré. Il se précipite un sulfure brun de vanadium qu'on sèche et qu'on grille à température peu élevée dans une capsule de porcelaine tarée; le sulfure se change en acide vanadique qui fond et que l'on pèse. Cette recherche du vanadium doit se faire sur 100 grammes au moins de matière.

Cette méthode est applicable en général à la recherche des matières qui colorent les minéraux et qui proviennent habituellement d'acides métalliques capables

de donner avec les sulfures alcalins des sulfo-sels solubles et fortement colorés. En opérant de cette manière on constate facilement dans le rutile la présence du vanadium et du molybdène.

Fer. — Le kaolin renferme assez souvent du fer; le procédé suivant est applicable à sa recherche et convient également au dosage de ce métal dans d'autres substances alumineuses, comme les aluns, dont la valeur industrielle varie avec la quantité plus ou moins grande de fer qui les souille.

Ce métal est toujours à un état tel qu'il peut être dissous par les acides. On fait donc bouillir les matières à analyser avec de l'acide chlorhydrique pur et on ajoute du tartrate d'ammoniaque en quantité proportionnelle à l'alumine et au fer sur lesquels on veut agir; ce sel empêche leur précipitation par l'ammoniaque, de sorte que si l'on ajoute à la liqueur acide ou neutre un excès de ce réactif, rien ne se précipite. On chauffe alors, on verse goutte à goutte une dissolution très étendue de sulfure de sodium qui précipite du sulfure de fer, et on en ajoute jusqu'à ce qu'en faisant bouillir la liqueur l'addition d'une goutte de réactif cesse de produire une coloration verte. Pour évaluer la quantité de fer ainsi précipité, on pourrait filtrer, laver le sulfure avec du sulfhydrate d'ammoniaque, calciner et peser, mais on préfère en général opérer avec une dissolution titrée de sulfure de sodium; cette méthode est plus rapide, mais elle ne s'applique qu'à la recherche de petites quantités de fer.

Préparation du tartrate d'ammoniaque. — Il est clair que le tartrate d'ammoniaque employé doit être exempt de fer. Pour le préparer tel, on fait dissoudre de la crème de tartre dans de l'ammoniaque, on ajoute un peu d'acide sulfhydrique et on fait bouillir: le fer et le tartrate de chaux se précipitent. En filtrant et faisant cristalliser, on obtient un tartrate double de potasse et d'ammoniaque qui peut remplacer celui d'ammoniaque. Toutefois il est préférable de saturer d'ammoniaque de l'acide tartrique pur, de faire bouillir avec de l'acide sulfhydrique et de faire cristalliser.

Titrage d'une solution de sulfure de sodium. — Pour déterminer le titre d'une dissolution de sulfure de sodium, on dissout dans l'acide chlorhydrique un gramme de fer (petites pointes de Paris), on verse dans la dissolution du tartrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque, puis, goutte à goutte, la dissolution de sulfure de sodium à titrer jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dépôt de sulfure de fer; le nombre de divisions de la burette employé donne la valeur en fer de chacune des divisions. En général, on fait en sorte qu'un centimètre cube précipite 1 centigramme de fer.

La plupart du temps il suffit de quelques gouttes de ce liquide pour précipiter le fer d'un échantillon d'alun raffiné ou de kaolin.

Détermination des formes sous lesquelles se trouve l'acide silicique. — La méthode précédente fait connaître la silice totale d'une argile, mais il est très important de savoir combien il y a de silice com-

binée et combien de silice libre. Enfin pour cette dernière il est avantageux de connaître la quantité qui est à l'état anhydre (sable quartzeux) et celle qui est à l'état d'hydrate.

Voici comment on peut répondre à ces différentes questions :

On chauffe, pendant 10 à 12 heures, 1 à 2 grammes d'argile séchée à l'air, avec de l'acide sulfurique concentré et en excès. Quand l'attaque est terminée, on chauffe davantage pour chasser la presque totalité de l'acide sulfurique ; on reprend par de l'eau qui laisse toute la silice insoluble, et on lave à plusieurs reprises le résidu qu'on dépose humide dans une capsule de platine.

On le traite alors par du carbonate de soude bouillant, on décante sur un filtre et on recommence le traitement ; toute la silice gélatineuse se dissout et le sable quartzeux reste ; on le dépose sur le filtre, on le lave à l'eau légèrement chlorhydrique, puis à l'eau pure, on calcine et on pèse ; enfin on dose la silice dans la liqueur par le procédé ordinaire. La somme des deux poids trouvés doit reproduire le poids de silice totale, si le sable est formé de silice pure ; si elle donne un nombre plus fort, c'est qu'une partie du sable est constituée par des silicates demeurés inattaqués par l'acide sulfurique.

Pour trouver le poids de la silice qui existe sous la forme d'hydrate, on fait bouillir 2 à 3 grammes d'argile séchée à l'air avec du carbonate de soude ; en renouvelant le traitement un certain nombre de fois, on dissout complètement cette silice qu'on dose ensuite dans la liqueur obtenue. On trouve toujours un résultat trop fort, le sable et les silicates n'étant pas inaltérables par les dissolutions de carbonates alcalins.

COMPOSITION DE QUELQUES ARGILES

Argiles à peu près pures.

	A	B	C
Silice	65,0	50,6	50,6
Alumine	24,0	35,2	29,0
Oxyde de fer	traces	0,4	1,10
Eau et matières bitumineuses	11,0	13,1	19,05
	100,0	99,9	99,75

A. Argile de Forges (Seine-Inférieure), qui sert à faire des pots à verrerie.
B. Argile de Dreux, employée à Sèvres pour cazettes.
C. Argile d'Andennes, fortement colorée par du bitume.

Argiles ferrugineuses et calcaires.

	VAUGIRARD	PRENIS	OCRE JAUNE DU CHER.	MARNE DE VITRY.
Quartz et silice	51,85	51,00	43,15	36,50
Alumine	26,00	24,50	22,65	9,35
Oxyde de fer	4,95	1,25	23,10	2,25
Chaux	2,35	4,75	»	25,50
Magnésie	traces	1,50	»	1,10
Perte par calcination	14,52	16,62	10,64	24,64
	99,67	99,62	99,54	99,34

Argiles smectiques. — Terre à foulon.

	RIEGATE	SILÉSIE
Silice	51,00	49,60
Alumine	18,15	18,35
Chaux	3,50	»
Magnésie	1,30	1,75
Oxyde de fer	1,75	5,00
Eau	23,82	25,05
	99,52	99,75

Kaolins.

	LES PIEUX (près Cherbourg).	LIMOGES	SAINT-YRIEIX	S TEIEEN (Angleterre).	TANG-KONG (Chine).
Silice	42,31	42,07	48,75	54,52	50,50
Alumine	34,51	34,65	35,20	43,46	33,70
Eau	12,09	12,17	12,52	Par différence	11,20
Chaux			»	0,34	»
Chaux et Magnésie	1,80	1,33			
Magnésie			»	»	0,80
Potasse	»	»	2,40	1,68	1,90
Fer	8,96	traces	»	»	1,80
Résidu non argileux	»	9,76	»	»	»

PATES POUR PORCELAINE, FAIENCE, COUVERTES, ETC.

Ces différentes matières s'analysent comme les matières premières qui servent à leur fabrication.

Nous donnerons ici la composition de quelques pâtes :

	VIEUX SAXE	BERLIN	SÈVRES Services.	SÈVRES Sculpture.
Silice	58,1	66,6	58,0	64,23
Alumine	36,7	28,0	34,5	30,05
Potasse	3,4	3,4	3,0	2,79
Chaux	0,2	0,3	4,5	2,89
Protoxyde de fer	0,7	0,7	»	»
Magnésie	0,4	0,6	»	»

ESSAI DE LA COUVERTE DES POTERIES COMMUNES

On sait que les couvertes plombeuses ont donné lieu parfois à des accidents graves qui ont motivé de la part du Comité d'hygiène de France des recherches, desquelles est issue la marche suivante d'essai des poteries vernissées.

« On fait bouillir pendant une demi-heure et dans le vase suspect du vinaigre étendu de son volume d'eau, en remplaçant le liquide à mesure qu'il s'évapore ; 50 grammes de vinaigre suffisent pour un vase de un demi-litre de capacité. Après refroidissement on recherche le plomb dans la liqueur au moyen de l'hydrogène sulfuré ou de l'iodure de potassium. »

CIMENTS

Méthode de Rivot. — Quand il s'agit d'analyser un ciment, on ne saurait apporter trop de précaution au choix et à la conservation d'un échantillon moyen. Celui-ci une fois pulvérisé sera conservé à l'abri de l'eau et de l'acide carbonique, dans des flacons bouchés à l'émeri.

Les éléments à doser dans un ciment, sont :

1° L'eau absorbée.

2° La chaux caustique ou hydratée, la magnésie libre.

3° Le carbonate de chaux non décomposé.

4° La silice, l'alumine, la magnésie et la chaux. Ce sont les silicates et aluminates de ces dernières substances qui constituent la partie hydraulique et par suite utile du ciment examiné.

5° Les substances inertes : oxyde de fer, sable et quelquefois argile.

6° Enfin le sulfate de chaux.

Eau et carbonate de chaux. — On calcine le ciment au rouge vif : la perte de poids constatée représente l'eau et l'acide carbonique. On dose directement celui-ci sur un autre échantillon par une des méthodes que nous avons indiquées (p. 191), et de ces opérations on déduit l'eau et le carbonate de chaux.

Chaux et sulfate de chaux. — On traite 4 à 5 grammes de matière porphyrisée par l'eau distillée dans une grande fiole qu'on bouche de manière à se mettre autant que possible à l'abri de l'acide carbonique de l'air. Au bout de deux à trois jours de contact, pendant lesquels on a soin de remuer fréquemment la matière, pour éviter sa prise en masse, la chaux et le sulfate de chaux sont dissous ; malheureusement un contact aussi prolongé décompose partiellement l'aluminate de chaux; on pourrait atténuer cette décomposition en employant peu d'eau, mais alors on ne serait plus assuré de dissoudre la totalité de la chaux et surtout du sulfate de chaux qui, après avoir été fortement calciné, est difficilement soluble.

Il est donc bon de faire deux expériences, l'une avec peu d'eau, l'autre avec une quantité beaucoup plus considérable de ce liquide.

Quoi qu'il en soit, la liqueur obtenue est partagée en deux parties : dans la première on dose la chaux, dans l'autre l'acide sulfurique, et on double les deux résultats trouvés. On calcule ensuite la quantité de chaux nécessaire pour saturer l'acide sulfurique, et le poids du sulfate produit; enfin en retranchant la chaux calculée de la chaux totale on a la proportion de cette base qui est libre.

Pour la raison que nous avons dite plus haut on n'est jamais sûr d'obtenir ainsi un dosage exact ni pour la chaux, ni pour l'acide sulfurique. Le mieux à faire alors pour déterminer exactement ces matières sera, pour la chaux, d'employer la méthode de Deville déjà indiquée : on prépare une dissolution moyennement concentrée de nitrate d'ammoniaque qu'on fait bouillir pour éliminer

complètement l'acide carbonique; on introduit cette liqueur encore chaude sur l'échantillon placé dans un flacon de 100 à 150 centimètres cubes, on ferme le flacon avec un bouchon de liège et on agite quelques instants, puis on laisse ensuite les substances en contact pendant quelque temps; la matière insoluble se dépose. On décante alors rapidement avec un siphon, et on remplit le flacon avec de l'eau bouillie, on décante de nouveau et on répète cette opération jusqu'à ce qu'on puisse sans inconvénient jeter sur un filtre le résidu de l'attaque par le nitrate d'ammoniaque, résidu qu'on lave encore à l'eau distillée chaude, sans toutefois, et pour la raison que nous avons dite, prolonger outre mesure les lavages. La liqueur obtenue est ensuite immédiatement traitée par l'oxalate d'ammoniaque, de manière à empêcher que sous l'influence du carbonate d'ammoniaque il ne se reforme du carbonate de chaux qui, dans ces conditions, cristallise en s'attachant aux parois des vases desquelles on ne peut ensuite le détacher sans le dissoudre.

Pour la détermination exacte du sulfate de chaux, il convient de faire une attaque spéciale par le carbonate de soude, et de doser l'acide sulfurique dans la liqueur que l'on obtient en reprenant par l'eau le produit de l'attaque.

Fer, alumine, chaux, magnésie. — On traite 3 grammes de ciment par de l'acide nitrique, on évapore à sec, et on reprend par l'acide nitrique étendu. La silice et les silicates formés pendant la cuisson restent seuls insolubles avec le sable et l'argile sur lesquels l'acide n'a pas eu d'action.

Dans la liqueur on dose le fer, l'alumine, la chaux et la magnésie. On pourra par exemple l'évaporer à sec jusqu'à décomposition des nitrates de fer et d'alumine, reprendre par le nitrate d'ammoniaque qui laissera l'oxyde de fer et l'alumine, mais dissoudra la chaux et la magnésie. On séparera le fer et l'alumine, comme nous l'avons indiqué (p. 272), par des courants successifs d'hydrogène et d'acide chlorhydrique. Enfin, on précipitera la chaux à l'état d'oxalate et la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Quant au mélange de silice et de silicates, on le sèche et on le pèse, puis on le traite par une dissolution faible de potasse qui dissout seulement la silice précipitée dont on a le poids par une nouvelle pesée. Le résidu se compose presque toujours de sable quartzeux, et ne renferme que très peu d'argile, on s'en assurera par un examen au microscope. Si la matière contenait une quantité notable d'argile, l'acide nitrique l'aurait attaquée partiellement et les résultats obtenus seraient fort incertains; on conclurait à la présence d'une quantité de silice et d'alumine plus considérable qu'elle n'est en réalité.

L'interprétation des résultats présente une difficulté sérieuse pour les ciments qui renferment une notable proportion de magnésie, car cette base étant à peu près insoluble dans l'eau, il est impossible de distinguer la partie qui est à l'état libre de celle qui se trouve combinée avec la silice et l'alumine. Mais comme on doit éviter dans la préparation des ciments l'emploi des calcaires magnésiens, cette distinction offre peu d'intérêt pratique et, pour cette raison, nous supposerons que le ciment essayé ne contient pas de magnésie.

En résumé, nous sommes parvenus à déterminer :

1° Le carbonate de chaux ;
2° Le sulfate de chaux ;
3° La chaux libre, caustique ou hydratée ;
4° La chaux combinée à l'alumine (cette dernière approximativement).

On peut ordinairement déduire de ces données la composition approchée du silicate et de l'aluminate de chaux, non pas tels qu'ils sont, formés pendant la cuisson, mais tels qu'ils sont, modifiés par l'eau au moment de la prise

COMPOSITION DES PRINCIPAUX CIMENTS

DÉSIGNATION des ciments.	CHAUX	MAGNÉSIE	MATIÈRES INERTES	SILICE	ALUMINE	PROTOXYDE DE FER	EAU et ACIDE CARBONIQUE	ACIDE SULFURIQUE	ALCALIS	PRINCIPES ACTIFS P. 100 DE CHAUX.
Ciments naturels.										
Ciment anglais (Medina). . . .	43,45	13,95	»	19,50	5,60	12,05	2,50	0,80	2,15	0,90
— de Cahors.	44,45	4,80	»	26,00	12,15	5,50	4,58	1,32	1,20	0,96
Ancien ciment de Boulogne. .	49,28	2,58	4,30	28,02	9,57	5,72	»	0,51	»	0,81
Ciment de Pouilly (Côte-d'Or).	49,60	»	»	26,00	10,00	5,10	7,25	0,85	1,19	0,72
— de Grenoble.	58,08	2,13	»	20,88	13,07	3,02	»	2,80	»	0,65
— de Guetary	58,79	»	»	24,75	9,52	5,90	0,78	0,25	»	0,58
— de Vitry-le-Français .	55,70	»	»	20,00	9,77	4,33	6,50	0,20	3,30	0,53
— d'Urrugue.	63,44	1,11	»	22,75	8,75	3,75	»	0,20	»	0,51
— des Buttes-Chaumont.	62,04	2,37	»	22,76	8,25	4.57	»	»	»	0,53
— Zumaya	30,90	»	6,65	25,00	18,55	7,45	7,60	»	3,85	1,41
— de Vassy.	49,50	»	»	17,75	6,80	7,35	3,60	5,00	»	0,41
Ciments artificiels.										
Portland anglais.	63,70	»	»	20,84	6,66	5,30	2,30	1,20	»	0,43
— français.	61,75	»	»	25,10	7,25	4,50	1,40	»	»	0,52
Ciment français avec argile pure	55,55	»	»	28,72	15,72	»	»	»	»	0,80
Ciment français avec argile pure	60,96	»	»	25,40	14,00	»	»	»	»	0,65

(*Vicat*)

Essai de la résistance des ciments. — Plusieurs méthodes permettent d'apprécier cette résistance et la qualité des matières que le ciment sera appelé à fournir. Une des meilleures consiste à faire un mortier avec 2 parties de sable et 1 partie du ciment à essayer, puis à le mouler en une briquette de forme spéciale (fig. 49).

Fig. 49.

On laisse durcir la briquette dans l'eau, puis au bout d'un temps variable, suivant qu'on a affaire à des ciments à prise lente ou à prise rapide, on la place dans un étrier fixe et on lui suspend, au moyen d'un étrier mobile, soit un plateau sur lequel on ajoute progressivement des poids, soit un seau dans lequel on verse lentement de l'eau jusqu'à ce que la rupture ait lieu.

On doit à Hervé-Mangon une sorte de balance romaine (fig. 50) qui permet d'amener la rupture en faisant varier la charge non plus par sauts brusques comme on le fait par l'addition de poids, mais d'une manière continue.

La briquette d'essai B est encore saisie entre deux étriers dont le supérieur est suspendu à l'un des bras d'une romaine, tandis que l'inférieur est fixe; quand la briquette est en place, on fait incliner la romaine dans le sens de la

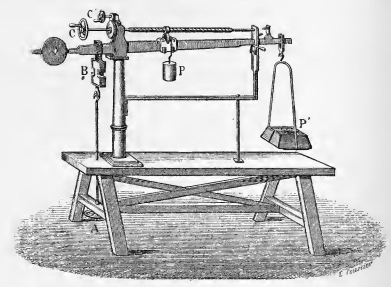


Fig. 50.

briquette au moyen de l'écrou A. On charge alors le plateau d'un poids insuffisant P' pour amener la rupture. On détermine celle-ci en faisant mouvoir le poids P sur le bras de la romaine.

La figure montre le mécanisme ingénieux qui permet de faire varier, sans secousse et par quantités très petites, la distance de P à l'axe de suspension.

Voici quelques-uns des résultats d'Hervé-Mangon :

	Résistance a l'arrachement après			
	5 jours.	15 jours.	1 mois.	3 mois.
Mortier de ciment pesant 1200 kilog. le mètre cube.	51	76	90	130
— — 1500 — —	78	130	150	196

LAITIERS

Les laitiers sont des silicates terreux qui sortent des hauts fourneaux dans lesquels on traite les minerais de fer; ils contiennent, outre de l'oxyde de fer, toutes les matières fixes que renferment soit les minerais traités, soit les castines introduites en même temps.

Les laitiers contiennent toujours des grenailles de fonte irrégulièrement disséminées et quelquefois en proportion assez grande pour qu'il soit possible de les séparer. Ils renferment aussi quelquefois des fragments de combustible, de gangue ou de castine demeurés non dissous. Mais en dehors de ces éléments accidentels, ils sont constitués surtout par des silicates à base d'alumine, de chaux, de magnésie, de protoxydes de fer ou de manganèse, des alcalis, du titane, du chrome, enfin du phosphore, de l'arsenic et du soufre. La proportion de silice varie entre 30 et 60 p. 100.

L'analyse d'un laitier comporte deux ordres de recherches :

1° Détermination des métalloïdes;

2° Détermination de la composition des silicates.

I. Métalloïdes. — **Soufre.** — On traite par l'acide chlorhydrique 5 grammes de laitier, pulvérisé ou porphyrisé, suivant qu'il est plus ou moins facilement attaquable, et l'on recueille les gaz qui se dégagent dans une dissolution ammoniacale de chlorure de cuivre. Ils sont formés surtout par de l'hydrogène sulfuré avec un peu d'hydrogène arsenié et d'hydrogène phosphoré, et ils donnent lieu à la formation d'un précipité complexe qu'on redissout et dans lequel on dose le soufre.

On n'obtient un résultat exact qu'à la condition de faire passer dans la liqueur cuivrique tout l'hydrogène sulfuré, ce à quoi l'on n'arrive qu'en maintenant longtemps à l'ébullition la liqueur chlorhydrique dans laquelle la majeure partie de l'hydrogène sulfuré reste dissoute à froid.

Phosphore. — Arsenic. — La recherche de ces corps doit être faite sur 5 à 6 grammes de laitier bien porphyrisé. On cherche d'abord à transformer les phosphures et arséniures en phosphates et arséniates, et pour cela on place la matière dans une capsule de porcelaine et on la grille au rouge sombre dans un moufle pendant 2 heures environ. On l'attaque alors par l'acide azotique, on évapore à sec, puis on reprend par le même acide qui dissout l'acide phosphorique, l'acide arsénique et la majeure partie des oxydes. On ajoute à la liqueur obtenue un très faible excès d'acide sulfurique, et on chauffe de manière à volatiliser entièrement l'acide nitrique, et en même temps la plus grande partie de l'eau disparaît. Cela fait on met dans la dissolution sulfurique concentrée et faiblement acide, du sulfate d'ammoniaque et un très grand excès d'alcool; on laisse digérer pendant 24 heures, on filtre, on étend d'eau, on chauffe au bain de sable de manière à éliminer l'alcool, puis on précipite le fer et le manganèse à l'état de sulfures. Ceux-ci étant séparés par filtration, on décompose l'excès de sulfhydrate d'ammoniaque par l'acide chlorhydrique, et on sépare l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, qu'on lave et qu'on pèse s'il est en quantité suffisante; cette détermination du phosphore est toujours inexacte.

Quant à l'arsenic, on le recherche avec l'appareil de Marsh dans le précipité de sulfure de cuivre obtenu plus haut.

II. Silicates. — On attaque 3 grammes de laitier par de l'acide chlorhydrique

en chauffant à 60 degrés au plus, de manière à diminuer autant que possible les pertes de chlorures qui se produisent toujours, particulièrement pour ceux de manganèse, de fer et d'alumine.

Quand l'attaque est terminée, on évapore à sec de manière à rendre la silice insoluble, on reprend par l'acide chlorhydrique étendu qu'on laisse en digestion avec le résidu pendant plusieurs heures; on décante sur un filtre qui retient la silice qu'on lave comme à l'ordinaire et dans laquelle on peut rechercher le titane. A cet effet, après avoir pesé le résidu sec, on le traite par l'acide sulfurique, et l'on ajoute ensuite de l'ammoniaque à la liqueur très étendue; l'apparition d'un précipité indique la présence de titane. Cette recherche ne saurait d'ailleurs être que qualitative, une partie de l'acide titanique ayant certainement été perdue dans les opérations précédentes.

Il n'y a pas à se préoccuper du soufre, du phosphore et de l'arsenic qui, dans l'attaque par l'acide chlorhydrique, ont disparu à l'état de composés hydrogénés.

Le dosage du fer, du manganèse, de l'alumine, de la chaux et de la magnésie se fera par les méthodes précédemment indiquées.

Alcalis. — Les alcalis étant en petite quantité, il est nécessaire de faire pour eux une recherche spéciale portant sur un poids assez notable de matière. On attaque par l'acide nitrique 8 grammes de laitier porphyrisé; après avoir évaporé à sec on reprend par le même acide, enfin on sature par l'ammoniaque; après avoir lavé le précipité on le redissout pour le précipiter de nouveau, et on se débarrasse ainsi des métaux proprement dits, tandis que les alcalis et la plus grande quantité de la chaux et de la magnésie restent dans la liqueur. Quant à l'acide phosphorique, l'acide arsénique, etc., ils sont retenus dans le précipité.

La liqueur ammoniacale est évaporée à sec et le résidu, calciné modérément pour se débarrasser de l'azotate d'ammoniaque, est ensuite traité par l'acide oxalique; on calcine les oxalates et on reprend le produit de cette opération par de l'eau qui ne dissout que les carbonates alcalins. La dissolution est évaporée à sec, le résidu pesé, et l'on effectue enfin par les méthodes connues la séparation de la potasse et de la soude qu'il contient.

EXEMPLES DE LA COMPOSITION DE QUELQUES LAITIERS

	A	B	C
Silice	38,50	50,00	35,00
Alumine	21,00	8,00	19,15
Chaux	38,40	21,50	41,20
Magnésie	»	4,00	1,10
Protoxyde de fer	1,10	5,15	0,75
— de manganèse	»	10,20	1,25
Soufre	»	0,30	0,10
Phosphore	0,45	»	0,25
Arsenic	traces	»	0,15
	99,45	99,15	98,95

A. Laitier d'Ars-sur-Moselle, provenant de minerais phosphoreux (gris, vert).
B. — do Vordernberg (Styrie), provenant de minerais spathiques (blanc ou vert).
C. — de Hayanges (Moselle), provenant de minerais oolithiques impurs (gris verdâtre).

VERRES

Différentes espèces de verres. — Les verres sont des mélanges complexes de silicates que l'on désigne habituellement par le nom des bases qu'ils contiennent : ainsi on dit un verre de potasse et de chaux, etc. Dans l'industrie on les distingue souvent d'après la nature des objets à la fabrication desquels ils sont destinés. C'est ainsi qu'on appelle *verre creux* celui avec lequel on fait des vases, tandis qu'on appelle *verre en table* celui qu'on transforme en disques plats.

Le verre en tables se divise à son tour en *verre en tables proprement dit* pour carreaux de vitre et en *verre à glaces* soufflé; le *verre à glaces*, qui est *coulé*, forme aussi une classe particulière; les verres en tables sont presque toujours des verres à base de soude et de chaux. Les verres creux se divisent à leur tour en *verre à bouteilles*, *verre demi-blanc* et *verre blanc ordinaire*. Pour les articles fins, on remplace la chaux, totalement ou en partie, par l'oxyde de plomb; on a alors le *cristal* et le *demi-cristal*, et dans le premier c'est presque toujours la potasse que l'on associe à l'oxyde de plomb. Le verre de Bohême ne contient pas de plomb, il est à base de potasse et de chaux.

Le verre creux à bouteilles est généralement coloré en vert par une notable quantité de protoxyde de fer ; on peut faire disparaître cette coloration, quand elle n'est pas trop intense, avec du bioxyde de manganèse (savon des verriers), dont un léger excès colore la masse en rose clair. Si la couleur verte est foncée, l'addition du bioxyde a seulement pour effet de la changer en la faisant passer au jaune plus ou moins brun ou plus ou moins vert suivant les proportions des deux oxydes (bouteilles à madère).

En résumé les verres sont constitués par de la silice unie avec un alcali, potasse ou soude, et à un oxyde alcalino-terreux, chaux, magnésie, ou à de l'oxyde de plomb. En outre, et suivant leur couleur, ils peuvent renfermer des quantités, ordinairement assez petites mais utiles à connaître, de divers oxydes métalliques. Nous avons déjà mentionné ceux de fer et de manganèse, mais s'il s'agit de l'analyse des verres artificiellement colorés on y peut rencontrer du cuivre, du cobalt, du chrome, de l'or, etc.... Les éléments surtout importants à déterminer, au point de vue industriel, sont la silice, la chaux, le plomb, puis l'ensemble de l'alumine, et des oxydes de manganèse et de fer; les alcalis se dosent par différence

Nous distinguerons deux cas particuliers :

1° Analyse d'un verre sans plomb;
2° Analyse d'un verre plombeux.

L'analyse des premiers peut se faire, après une attaque en creuset de platine, que l'on ne saurait employer pour attaquer les seconds; cette circonstance exige même une détermination qualitative préalable pour savoir auquel des deux cas on a affaire.

I. ANALYSE DES VERRES SANS PLOMB

Désagrégation. — Le verre est un silicate très difficilement attaquable par les acides, aussi pour doser ses différents éléments il faut le soumettre à une désagrégation préalable.

Le verre à analyser est d'abord amené à l'état de poudre très fine au mortier d'agate, puis on en mélange 1 gramme avec 5 à 6 grammes de carbonate de soude pur et sec. On chauffe le tout dans un creuset de platine de 30 grammes environ, soit dans un des fours dont nous avons donné la description, soit simplement avec un brûleur ordinaire en procédant dans tous les cas avec les précautions que nécessite le dégagement d'acide carbonique; à la fin de l'opération la température doit être telle que toute la masse soit fondue sans qu'il se dégage aucun gaz.

Silice. — Après refroidissement, on détache le verre obtenu, ce qui se fait assez bien en immergeant jusqu'à moitié de sa hauteur le creuset chaud dans de l'eau froide, puis la matière réunie aux parcelles qui pouvaient être restées attachées au creuset, est mise en digestion au bain de sable, avec environ 100 centimètres cubes d'eau chaude jusqu'à désagrégation complète. On ajoute ensuite environ 40 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur, et, pour qu'il n'y ait pas de liqueur entraînée par le dégagement d'acide carbonique, il est commode de se servir d'un verre de Bohême, à bec, recouvert d'un entonnoir et d'introduire peu à peu l'acide au moyen d'une pipette par le bec du verre. Quand toute effervescence a cessé, on continue à chauffer au bain de sable pour faire disparaître les dernières traces d'acide, on lave l'entonnoir, et on verse les eaux de lavage et le contenu du verre dans une capsule de platine pouvant contenir 250 centimètres cubes de liquide. On évapore presque complètement à sec, au bain-marie, en agitant fréquemment avec une baguette de verre, surtout à la fin, puis on termine l'évaporation dans une étuve chauffée vers 130 degrés. Le résidu refroidi est alors repris par de l'acide chlorhydrique pur et concentré qu'on étend ensuite d'eau chaude; on filtre pour séparer la silice insoluble, qu'on lave et qu'on pèse.

Baryte. — Le liquide séparé de la silice peut contenir de l'alumine, des oxydes de fer et de manganèse, de la chaux et quelquefois, quoique assez rarement, de la magnésie et de la baryte. On s'assure de la présence ou de l'absence de la dernière par addition d'une goutte d'acide sulfurique, et ce n'est qu'au cas où celle-ci fournit un précipité qu'on ajoute une quantité plus notable d'acide; le sulfate de baryte est alors séparé avec les précautions habituelles. Les verres anglais contiennent assez fréquemment de la baryte.

Alumine; oxydes de fer et de manganèse. — La liqueur débarrassée de la silice et de la baryte est portée à l'ébullition et sursaturée avec de l'ammoniaque bien exempte de carbonate. L'opération se fait dans un

ballon sur le col duquel on peut adapter un bouchon percé de deux trous qui permettront de faire passer dans le liquide bouillant un courant d'air bien dépouillé d'acide carbonique ; on sépare, après refroidissement, le précipité qui renferme l'alumine et les oxydes de fer et de manganèse.

La séparation de ces oxydes est effectuée comme nous l'avons tant de fois indiqué (p. 271).

Chaux ; magnésie. — Après s'être débarrassé des oxydes précédents on ajoute à la liqueur de l'oxalate d'ammoniaque, on laisse déposer l'oxalate de chaux à une douce chaleur, puis on décante le liquide clair sur un filtre, mais avant d'y faire tomber le précipité on examine si le liquide qui filtre contient ou non de la magnésie. S'il n'y en a pas, on réunit le précipité sur le filtre et on termine le dosage de la chaux. Mais si l'on en trouve, il faut, après en avoir décanté la majeure partie sur le filtre, redissoudre l'oxalate de chaux par l'acide chlorhydrique et reprécipiter la chaux de nouveau. Quand le second dépôt d'oxalate de chaux s'est rassemblé, on le recueille sur le filtre primitif, on sèche et on pèse après calcination. La liqueur filtrée contient alors la magnésie qu'on précipite par le phosphate de soude, après avoir réduit par évaporation le liquide à un très petit volume.

Alcalis. — Les alcalis doivent être déterminés sur un échantillon spécial qu'on attaque en général avec du fluorhydrate d'ammoniaque. On mélange 1 à 2 grammes de poudre de verre avec une quantité six fois plus grande de fluorhydrate, on ajoute un peu d'eau, puis on chauffe, très doucement d'abord, ensuite jusqu'au petit rouge tant qu'il se dégage des vapeurs. On humecte le résidu avec de l'acide sulfurique concentré, on chauffe pour en éliminer l'excès, enfin on dissout les sulfates dans l'acide chlorhydrique qui ne doit pas laisser de résidu si l'attaque a été complète. On précipite ensuite l'acide sulfurique par du chlorure de baryum, et sans filtrer, on ajoute de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque ; après dépôt, on décante le liquide clair sur un filtre, où l'on rassemble le précipité qu'on lave avec soin. Le liquide filtré est évaporé à sec de manière à détruire les sels ammoniacaux, repris par l'eau, qui dissout les chlorures alcalins et peut-être un peu de chlorures de calcium et de magnésium, puis on ajoute un peu de lait de chaux pure, et on précipite ensuite toute la chaux par l'oxalate d'ammoniaque. Après séparation de l'oxalate de chaux, on évapore de nouveau à sec, on calcine doucement pour détruire l'oxalate d'ammoniaque et on pèse après refroidissement. On sépare la soude de la potasse par le procédé ordinaire.

Une autre méthode beaucoup plus simple consiste à attaquer le verre par du carbonate de baryte. Après l'attaque on fait bouillir avec de l'eau le contenu du creuset, on précipite la chaux et la baryte par un courant d'acide carbonique ; on acidule par l'acide chlorhydrique le liquide filtré, on évapore à sec, on reprend par l'eau, et on filtre s'il reste un résidu. On évapore à sec la liqueur qui donne les alcalis à l'état de chlorures. L'inconvénient de cette méthode c'est qu'on ne sait jamais si la désagrégation a été complète.

Acide sulfurique. — Certains verres en renferment jusqu'à 2 p. 100, mais c'est là une exception, dans tous les cas son dosage ne présente aucune difficulté.

II. ANALYSE DES VERRES PLOMBEUX

Désagrégation. — Elle se fait comme pour les autres verres, mais dans un creuset de porcelaine.

Silice. — Le produit de l'attaque est traité comme il est dit plus haut (p. 270) à cette différence près qu'on emploie de l'acide nitrique au lieu d'acide chlorhydrique. On évapore ensuite à sec dans une capsule de porcelaine, d'abord au bain-marie, puis à 130 degrés, et finalement on humecte avec de l'acide nitrique, qu'on étend d'eau bouillante. Après digestion, on décante sur un filtre pour rassembler la silice, dont on trouve en général un poids un peu trop fort (quelquefois de 1 p. 100), le vernis du creuset et même la pâte qui le constitue étant légèrement altérés dans les conditions où l'on opère. Pour éviter cette cause d'erreur on peut remplacer les creusets de porcelaine par des creusets de fer doux, qui ne sont pas attaqués dans ces conditions.

Oxyde de plomb. — Dans la liqueur séparée de la silice on précipite le plomb par l'acide sulfurique; on évapore presque à sec pour chasser totalement l'acide nitrique; on reprend par un peu d'alcool et on sépare le sulfate de plomb comme nous l'avons indiqué (p. 179).

A partir de ce moment, l'analyse des verres plombeux se continue comme celle des verres ordinaires.

COMPOSITION MOYENNE DE QUELQUES VARIÉTÉS DE VERRES

	BOHÊME	GLACES	VITRES	BOUTEILLES	CROWN-GLASS
Silice	77	73,2	72,5	59,6	62,8
Potasse	14	»	»	»	22,1
Soude	»	12,8	13,0	3,2	»
Baryte	»	»	»	»	»
Chaux	8	13,6	13,1	18,0	12,5
Magnésie	»	»	»	7,0	»
Alumine	} 1	} 0,4	1,0	6,8	2,6
Oxyde de fer	}	}	} 0,4	4,4	»
— de manganèse	»	»	}	0,4	»
	100	100,0	100,0	99,4	

COMPOSITION DE QUELQUES VERRES PLOMBEUX

	CRISTAL	FLINT	STRASS	ÉMAIL
Silice	56,0	42,5	38,1	31,6
Oxyde de plomb	32,5	43,5	53,0	50,3
Chaux	2,6	0,5	»	»
Potasse	8,9	11,7	7,9	8,3
Alumine, etc	»	1,8	1,0	SnO^2 1,8
	100,0	100,0	100,0	100,0

SCORIES DE FER

Elles contiennent toujours une forte proportion d'oxyde de fer : ce sont en général des silicates très basiques dans lesquels la proportion de silice varie de 12 à 30 p. 100, quelques scories de puddlage peuvent même en renfermer jusqu'à 46 p. 100. A côté de l'oxyde de fer on trouve de l'oxyde de manganèse, de l'alumine, de la chaux et de la magnésie, enfin des quantités très variables de soufre, de phosphore et d'arsenic.

L'examen des scories et la méthode d'analyse qu'il convient d'employer dépendent de l'usage auquel on les destine. On peut en effet se placer à différents points de vue : ou bien les scories ne sont d'aucun usage et on peut se demander si les corps qu'elles contiennent sont en proportion convenable pour leur permettre d'acquérir la fluidité nécessaire, et si pendant l'opération on est parvenu à faire passer dans leur masse une proportion notable de corps nuisibles à la qualité du fer, par exemple du phosphore et de l'arsenic que renferment les fontes; ou bien les scories doivent être employées dans les fours à puddler, et il importe alors de déterminer leur teneur en acides sulfurique, phosphorique, arsénique, afin de reconnaître dans quelles limites l'affinage enlève à la fonte les corps nuisibles à la qualité des fers; dans tous les cas, elles ne doivent pas renfermer une trop grande quantité de ces matières, l'addition de scories trop impures ne convenant pas au puddlage. Enfin les scories peuvent être traitées au haut fourneau, et leur analyse s'impose, comme pour tous les minerais qu'on y traite, afin de déterminer la quantité et la qualité des fondants à leur ajouter. C'est ce dernier exemple que nous choisirons, et comme pour les laitiers, l'analyse se divise en deux parties :

1° Détermination du soufre, de l'arsenic et du phosphore;
2° Détermination des silicates.

Soufre. — On attaque 4 grammes de scorie par l'acide chlorhydrique, on étend d'eau et on laisse en digestion pendant plusieurs jours. Au bout de ce temps, il est possible de séparer la silice, par décantation d'abord, puis par filtration, et dans la liqueur claire obtenue on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

Le précipité, rassemblé sur un filtre, est lavé soigneusement, calciné au rouge et pesé, puis on le fait bouillir avec une dissolution concentrée de carbonate de soude. Le résidu insoluble est lavé à l'eau bouillante, dissous avec de l'acide chlorhydrique faible, et dans la liqueur claire obtenue on précipite la baryte au moyen d'acide sulfurique ; on pèse le nouveau précipité de sulfate de baryte, et on compare les deux poids obtenus qui présentent une différence dans le cas seulement où le premier sulfate contenait une notable proportion de silice.

Phosphore. — Arsenic. — On attaque 2 à 3 grammes de scorie par l'acide nitrique, on évapore à sec et on reprend par de l'acide nitrique étendu et tiède avec lequel on fait digérer le résidu pendant une douzaine d'heures.

Au bout de ce temps, la totalité du phosphore et de l'arsenic sont dissous, tandis que la plus grande partie de l'oxyde de fer reste insoluble. On traite alors la liqueur nitrique comme nous l'avons indiqué pour les laitiers.

Silicates. — Nous supposerons, comme c'est le cas le plus ordinaire, que la scorie contient du phosphore, mais peu de soufre et d'arsenic.

On attaque 4 grammes de scorie par l'acide nitrique, on évapore à sec et on reprend par l'acide chlorhydrique, puis on pèse la silice après lavage, dessiccation et calcination. On neutralise la liqueur par de l'ammoniaque en excès, on obtient ainsi un précipité et une liqueur nouvelle qui ne renferme que des traces de chaux et de magnésie; on y verse successivement de l'oxalate d'ammoniaque et du phosphate de soude et on conserve les deux dépôts obtenus s'ils sont en proportion appréciable. Quant au précipité fourni par l'ammoniaque, il est traité par l'acide sulfurique un peu étendu et en très faible excès; on chauffe doucement, puis on ajoute du sulfate d'ammoniaque et de l'alcool. Les sulfates demeurés insolubles sont lavés à l'alcool, et ensuite traités à 100 degrés pendant 24 heures par une dissolution assez concentrée de carbonate de soude. Le résidu insoluble, formé de carbonates et d'oxydes, est soumis à l'action de l'acide chlorhydrique étendu de manière à le redissoudre, on neutralise la liqueur par l'ammoniaque dont on ajoute un petit excès, qu'on sature ensuite par un courant d'hydrogène sulfuré ; l'alumine se précipite totalement, on la sépare sur un filtre où on la lave avec de l'eau chaude, finalement on la sèche complètement et on la calcine à température aussi élevée que possible ; on place le creuset fermé dans lequel a eu lieu la calcination dans un exsiccateur et on pèse après refroidissement en opérant aussi rapidement que possible.

Dans la liqueur débarrassée de l'alumine, on précipite le fer et le manganèse par l'hydrogène sulfuré et par l'ammoniaque; comme d'autre part l'alcool qui a servi à laver les sulfates a dissous des traces de fer et de manganèse, on l'étend d'eau, on chauffe doucement et longtemps cette liqueur pour en chasser l'alcool, puis on y ajoute de l'ammoniaque et du sulfhydrate d'ammoniaque; il se forme un faible précipité que l'on réunit au précédent et qu'on traite avec lui pour séparer les deux métaux l'un de l'autre, comme nous l'avons indiqué (p. 274); enfin dans la liqueur séparée des sulfures on précipite successivement la chaux à l'état d'oxalate et la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

TROISIÈME PARTIE

MATIÈRES NON MÉTALLIQUES

Nous examinerons seulement quelques-unes de ces matières, à savoir : la houille, dont l'analyse pourra, avec des modifications convenables, servir de type à celle des combustibles en général; les minerais de soufre; enfin les acides les plus fréquemment employés.

HOUILLE

La houille renferme, outre du carbone qui en constitue les 60 à 90 centièmes, environ 5 p. 100 d'hydrogène, de 4, 5 à 14 p. 100 d'oxygène et d'azote, enfin des matières fixes qu'on retrouve dans les cendres, et dont le poids varie de 0, 3 à 20 p. 100; c'est donc une matière hydrocarbonée complexe, car les cendres peuvent renfermer des matières très diverses empruntées soit aux terrains desquels a été extrait le charbon, soit à des substances étrangères qui se trouvent mélangées avec la houille, et dont les plus habituelles sont l'argile, le sable quartzeux, les silicates de chaux et de fer, de la pyrite et des phosphates.

Nous allons passer successivement en revue les différentes questions qu'on peut avoir à résoudre pour apprécier la qualité d'une houille; l'analyse chimique pure peut souvent se trouver insuffisante, et certains essais simples en apprennent parfois davantage que ne le ferait une analyse délicate sur le parti qu'on peut tirer du combustible examiné en vue de telle ou telle application spéciale.

ÉCHANTILLONNAGE. — La prise de l'échantillon est une première et grande difficulté. C'est qu'en effet la houille se rencontre généralement en masses, disposées tantôt par couches à surfaces de séparation nettes, tantôt en amas compacts, mais mélangée d'une manière très variable avec des schistes bitumineux, ou traversée par des veines de charbon dont la composition diffère de celle de la masse principale; enfin certaines impuretés, pyrite, sulfate de chaux, etc., sont réparties d'une manière tout à fait irrégulière.

Si on prélève l'échantillon à la mine, on peut arriver à l'obtenir dans de bonnes conditions en pratiquant une échancrure latérale dans toute l'épaisseur de la couche; mais s'il s'agit de prendre échantillon d'un chargement dans lequel le combustible provenant souvent de parties différentes d'une même mine est fort peu homogène, les difficultés sont très grandes.

Voici comment M. Scheurer-Kestner, dont on connaît la compétence en pareille matière, conseille d'opérer :

« Des tas de houille comprenant environ 20 000 kilogrammes de combustible, sont étalés après que les gros morceaux ont été préalablement concassés; un échantillon d'une centaine de kilogrammes est prélevé sur toute la surface du tas, qui occupe une cinquantaine de mètres carrés.

« Cet échantillon est broyé à la meule et la matière étalée et partagée en quatre portions par deux lignes en croix; on prélève deux triangles opposés par le sommet; puis on répète cette manœuvre jusqu'à ce qu'il ne reste plus que quelques kilogrammes de matière; ceux-ci sont pulvérisés plus soigneusement et l'on recommence sur eux les opérations telles qu'on vient de les indiquer jusqu'à n'avoir plus que 500 grammes environ de matière.

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE. — Ils se font comme dans les analyses organiques, c'est-à-dire en brûlant la houille avec de l'oxyde de cuivre; seulement, comme il s'agit ici d'une matière très riche en carbone dont l'oxyde de cuivre serait insuffisant à produire la combustion totale, on opère dans un courant d'oxygène pur et sec en se servant de l'appareil de Rivot (fig. 51). Le tube à analyse est alors ouvert à ses deux extrémités, on le charge comme pour une analyse organique ordinaire, c'est-à-dire qu'on place le mélange de matière et d'oxyde de cuivre entre deux colonnes d'oxyde de cuivre, dont l'une, celle qui sera traversée par les gaz produits de la combustion doit avoir au moins 20 centimètres de long. On opère sur 2 grammes environ de houille.

A gauche du tube AA′ est figuré le dispositif qui permet d'obtenir de l'oxygène pur et sec. Ce gaz préparé à la manière ordinaire et recueilli dans un gazomètre, traverse d'abord un laveur à acide sulfurique qui le dessèche, puis un premier tube en U rempli de ponce sulfurique qui enlève les dernières traces d'humidité, enfin un second tube en U plein de potasse qui débarrasse complètement le gaz de l'acide carbonique qu'il pourrait contenir. A leur sortie du tube à combustion, les gaz passent à travers les absorbeurs habituellement employés dans les analyses organiques.

La manière de conduire l'opération est des plus simples : on commence par remplir tout l'appareil d'oxygène; on tare les tubes à acide carbonique et à eau, puis on chauffe graduellement le tube en commençant par l'oxyde de cuivre placé en A′, pendant qu'on détermine un courant d'oxygène à travers tout l'appareil au moyen du laveur placé à sa droite. Quand la combustion est totale, ce qui demande environ deux heures, on pèse les tubes de nouveau.

Les nombres ainsi obtenus n'ont qu'un intérêt purement scientifique; au point de vue des applications, la température produite par la combustion, la nature des produits de la distillation en vase clos, la présence de quantités plus ou moins considérables de pyrite, etc., sont des données dont quelques-

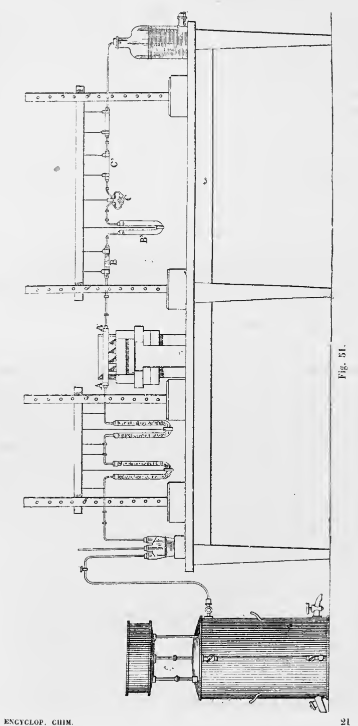


Fig. 51.

nues sont le résultat de simples essais, mais présentent une importance tout autre.

La houille est en somme employée à trois usages principaux :

1° Comme moyen de chauffage;

2° Comme réducteur en métallurgie;

3° Pour la fabrication du coke et du gaz d'éclairage.

Dans les deux premiers cas, on donne la préférence au combustible qui produit le plus de chaleur; pour les usages métallurgiques, il faut en outre que les combustibles contiennent peu ou point de pyrite ou de phosphates, de manière à n'introduire que le moins possible de soufre et de phosphore dans le métal industriel.

Quand il s'agit de la préparation du coke et du gaz, on doit s'enquérir de la quantité de résidu donné par une calcination en vase clos, et par suite du poids des matières volatiles (matières bitumineuses).

Enfin, dans tous les cas, la quantité, et quelquefois la nature des cendres, sont intéressantes à connaître.

Nous examinerons donc successivement les problèmes suivants :

1° Détermination du pouvoir calorifique d'une houille;

2° Dosage du soufre;

3° Dosage du phosphore;

4° Détermination du coke et des matières volatiles;

5° Détermination des cendres.

DÉTERMINATION DU POUVOIR CALORIFIQUE. — **1° Essai par combustion.** — Le pouvoir calorifique d'une houille dépend non seulement de la quantité de chaleur qu'elle peut produire, eu égard à la nature des éléments qu'elle renferme, mais aussi de la manière dont la combustion d'une certaine masse de cette houille s'effectuera. Pour qu'une houille produise une température élevée. Il faut qu'on puisse la faire brûler vite et complètement, et cela implique que sous l'action de la chaleur les différents morceaux ne s'agglomèrent pas entre eux comme le font les houilles très riches en schistes, car alors l'air accède difficilement dans le foyer. Il ne faut pas non plus que lorsqu'on la chauffe, la houille éclate en une infinité de petites parcelles comme il arrive avec certaines variétés, car dans ce cas une partie du combustible se perd en passant à travers la grille du fourneau. Ces données ne peuvent être fournies que par un essai de combustion; voici comment on l'effectue:

On prépare un brasier ardent de charbon de bois, de manière à obtenir la température la plus élevée possible, et on place sur le feu 1 à 2 kilogrammes du combustible à essayer, cassé en morceaux de la grosseur d'une noix. On détermine un tirage énergique à l'aide d'un cône de tôle, et on suit attentivement en soulevant fréquemment ce cône, la manière dont s'effectue la combustion; on observe en particulier s'il y a ou non décrépitation, si la masse s'agglutine, s'il se produit une fumée abondante, quelles sont la longueur et la couleur de la flamme.

Toutes ces données fournissent des indications très précieuses à l'essayeur, car c'est là un véritable essai par voie sèche; aussi, comme pour presque tous

les essais de cette sorte, rien ne remplace une grande habitude, et c'est en les comparant entre eux que les phénomènes observés acquièrent de l'intérêt.

2° Méthode de Berthier. — Le charbon en brûlant, pour donner de l'acide carbonique, dégage $48^{cal},5$ par équivalent, soit $24^{cal},2$ par équivalent d'oxygène fixé; de la même manière un équivalent d'oxygène, en s'unissant à l'hydrogène pour donner de l'eau, dégage $29^{cal},1$, nombre très voisin du précédent. Si dans tous les cas on considère que la proportion d'hydrogène contenue dans les différentes houilles est faible et sensiblement constante (5 p. 100), on peut admettre que le pouvoir calorifique d'une houille est proportionnel à la quantité d'oxygène nécessaire pour produire sa combustion. Le procédé de Berthier a précisément pour but de déterminer cette quantité d'oxygène en l'empruntant à un oxyde irréductible par la chaleur seule, et en se plaçant dans des conditions telles que l'on puisse recueillir le métal provenant de la réduction, de manière à déduire de son poids celui de l'oxygène qu'il a abandonné. Berthier s'est servi de la litharge.

On mélange 1 gramme de combustible réduit en poudre impalpable avec une quantité de litharge un peu plus grande que celle qu'il est susceptible de réduire, et qui varie de 20 à 40 grammes; la matière introduite dans un creuset de terre est recouverte avec 20 ou 30 grammes de litharge, puis le creuset qui doit être seulement à moitié rempli est muni de son couvercle et introduit dans un fourneau bien chauffé dont on élève graduellement la température. La réduction s'opère, la litharge entre en fusion, et quand la réaction est complète, on donne un coup de feu pour augmenter la fluidité de la masse et permettre au plomb de se rassembler en un culot à la partie inférieure.

On retire alors le creuset du feu, on le laisse refroidir, on le casse, on sépare le culot de plomb qu'on débarrasse des portions de scorie ou de creuset adhérentes, et on le pèse. Or, 104 grammes de plomb cèdent un équivalent d'oxygène et correspondent à un demi-équivalent de carbone, c'est-à-dire à 3 grammes, ou inversement, 1 gramme de carbone correspond à 34 grammes de plomb; on calculera donc le poids de carbone équivalent au combustible essayé en divisant le poids de plomb trouvé par 34.

Cette méthode d'essai suppose, bien entendu, que l'échantillon essayé ne contient pas de pyrite, qui, elle aussi, est susceptible de réduire la litharge, si bien que 100 parties de pyrite en fournissent 840 de plomb; il faut donc déterminer la quantité de pyrite contenue dans le combustible essayé. Pour y arriver, on calcine 10 grammes de houille dans un creuset de platine, on pulvérise le coke obtenu et on le fait bouillir avec l'acide chlorhydrique tant qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré, on filtre, on lave le résidu insoluble, et dans la liqueur on peroxyde le fer par l'acide nitrique pour le précipiter ensuite par l'ammoniaque. Du poids d'oxyde de fer recueilli on déduit la quantité de pyrite.

La méthode de Berthier permet, quand on détermine les matières volatiles, de calculer à quel poids de carbone pur elles correspondent, puisqu'il suffira de retrancher le carbone fixe du carbone théorique trouvé. Cela suppose que les produits volatils ont été complètement oxydés par la litharge avec laquelle on

a recouvert l'essai, et explique pourquoi il convient de chauffer progressivement celui-ci.

Pour déterminer les matières volatiles, on place dans un creuset de platine taré 5 grammes de charbon grossièrement pulvérisé de manière à ne le remplir qu'au tiers. Le creuset muni de son couvercle est placé au milieu d'un creuset de terre brasqué, qu'on lute ensuite et qu'on chauffe de manière à transformer la houille en coke. Quand ce double creuset est refroidi on l'ouvre et on pèse rapidement le résidu qui est hygrométrique; du poids du coke on retranche celui des cendres et l'on a le carbone fixe.

Dans tous les cas, et à cause des raisons indiquées plus haut, on n'obtient ainsi qu'une évaluation approximative du pouvoir calorifique. Les expériences faites en grand dans les usines sont nécessaires pour confirmer ou pour infirmer les inductions qu'on serait porté à tirer des résultats de ces essais.

3° Calcul du pouvoir calorifique d'après les résultats de l'analyse élémentaire. — Cette restriction s'applique encore bien davantage à la détermination qu'on peut faire du pouvoir calorifique au moyen des résultats de l'analyse élémentaire. Il faut d'ailleurs, pour effectuer ce calcul, supposer que dans la substance l'oxygène est à l'état d'eau, ce qui conduit à supprimer dans l'évaluation des quantités de chaleur celle qui correspond à la combustion de l'hydrogène correspondant. Si on désigne par H, O et C, les poids d'hydrogène, d'oxygène et de carbone contenus dans 1 gramme de houille, l'équivalent calorifique du gramme sera :

$$E = 29,1 \times \left(H - \frac{1}{8} O\right) + 48,5 \frac{C}{6}$$

en admettant, nouvelle hypothèse, que la houille est formée par du charbon et de l'hydrogène libres. Quoique ces deux hypothèses ne soient pas fondées, l'expérience montre que les résultats trouvés en s'appuyant sur elles ne diffèrent que d'une quantité à peu près constante (de 4 à 5 p. 100) de ceux que donnent les mesures calorimétriques directes; en faisant cette correction le calcul permet d'avoir assez rapidement une valeur approchée du pouvoir calorifique.

4° Procédé de MM. Scheurer-Kestner et Meunier. — Ces savants ont déterminé directement la chaleur de combustion de la houille en la brûlant dans le calorimètre à combustion de Fabre et Silbermann. L'opération doit être faite avec précaution, car si le courant d'oxygène est trop lent, la houille s'éteint, et s'il est trop rapide, la combustion est tellement vive et la chaleur dégagée si intense, que des hydrocarbures se dégagent en grande quantité en donnant quelquefois lieu à des explosions violentes. Il convient donc :

1° De ne pas employer plus de 500 milligrammes de substance.

2° De faire arriver, pour certaines houilles, au lieu d'oxygène pur, un mélange d'oxygène et d'azote dans la proportion de 60 parties du premier gaz pour 40 du second;

3° De donner au courant gazeux une vitesse suffisante pour que la combustion soit très vive pendant toute la durée des opérations;

4° Enfin, de remplacer le petit panier de Fabre et Silbermann par une capsule destinée à supporter la matière à brûler et à recueillir les cendres.

L'allumage se fait au moyen d'une parcelle de charbon incandescent pesant moins d'un milligramme et que l'on introduit par l'ouverture de la chambre, en interrompant momentanément le courant d'oxygène.

Avec une quantité aussi faible de matière, l'élévation de température de l'eau du calorimètre est d'environ 1 degré; il convient donc d'employer un thermomètre sensible pour la mesurer. MM. Scheurer-Ketsner et Meunier se servaient d'un thermomètre métallique dans lequel 1 degré avait 36 millimètres de long et était divisé en 50 parties, ce qui permettait la lecture avec une erreur moindre que 1/200 de degré.

Au sortir du calorimètre, les gaz traversaient un laveur de Liebig à potasse, puis 2 tubes en U contenant de la chaux sodée, système produisant une absorption complète de l'acide carbonique. Ils passaient de là sur une colonne d'oxyde de cuivre destiné à brûler l'oxyde de carbone produit, et des tubes pareils aux premiers permettaient d'absorber l'acide carbonique correspondant.

En opérant ainsi, on n'arrive, en effet, jamais à brûler complètement la houille; il reste toujours dans la capsule un peu de coke; il faut donc peser la capsule une fois la combustion effectuée, calciner à l'air de manière à brûler le résidu, enfin peser de nouveau; la différence donne le poids du carbone resté non brûlé, et alors on a tous les éléments nécessaires pour calculer la chaleur dégagée par la combustion.

Les résultats d'expérience montrent ce fait remarquable, que la chaleur mesurée est toujours plus grande que la chaleur de combustion des éléments constituants, charbon et hydrogène; c'est-à-dire que la houille est une substance formée avec absorption de chaleur.

5° Procédé de M. P. Mahler. — Des procédés précédents, un seul est à retenir, c'est celui de Scheurer-Ketsner et Meunier. — Celui de Berthier repose sur un principe faux; quant à celui qui consiste à effectuer d'abord l'analyse élémentaire de la houille, il est encore inexact, et dans tous les cas trop délicat pour la pratique industrielle. La méthode calorimétrique, elle, est inattaquable quant à son principe; la seule difficulté est, nous l'avons indiqué, de se placer dans des conditions telles que la combustion soit totale; on y parvient en opérant avec de l'oxygène comprimé, et l'on a alors cet avantage que la combustion presque instantanée réduit au minimum la correction du refroidissement toujours assez importante avec l'appareil de Fabre et Silbermann. Depuis longtemps on applique à l'étude des combustions un appareil dû à MM. Berthelot et Vieille et nommé par eux *bombe calorimétrique*, qui permet précisément d'effectuer les combustions sous pression, mais le prix très élevé de cet instrument l'écarte de la pratique industrielle. M. P. Mahler est arrivé à conserver les avantages de la méthode calorimétrique tout en se servant d'un instrument peu coûteux qu'il a appelé l'*obus calorimétrique*.

L'appareil de M. Mahler n'est qu'une modification de la bombe, mais il coûte environ dix fois moins, tout en présentant, dans le cas qui nous occupe, les mêmes avantages.

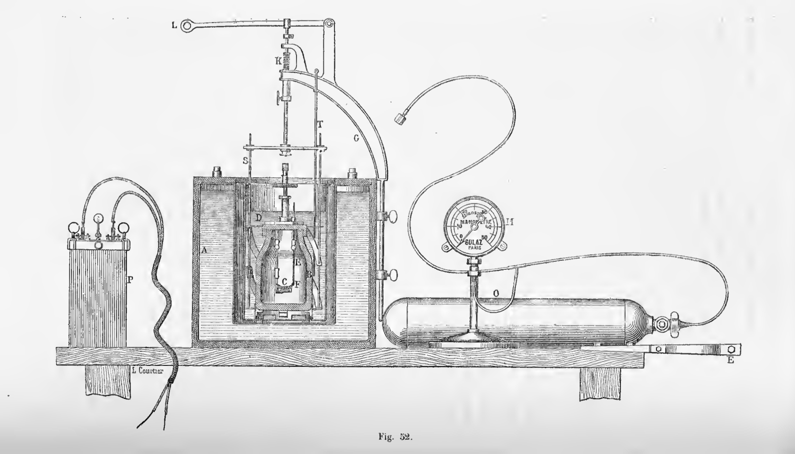


Fig. 52.

Obus calorimétrique. — Il se compose (fig. 52) d'un réservoir sur lequel on peut visser un couvercle supportant, comme dans l'appareil de M. Berthelot, le conduit qui amène l'oxygène et au-dessous la nacelle C où l'on place le combustible; un fil conducteur traverse le couvercle dont il est parfaitement isolé et à son extrémité il soutient une petite spirale de fil de fer qu'on peut faire rougir en y lançant un courant électrique qui servira à allumer le combustible; le courant est fourni par une batterie P d'accumulateurs (12 volts et 2 ampères).

La fermeture hermétique de l'obus est assurée par une rondelle de plomb placée entre le récipient et le couvercle, rondelle qui s'écrase lors du serrage. Comme l'appareil doit résister à une pression de 25 atmosphères, il est construit en acier supérieur demi-doux, et ses parois ont 8 millimètres d'épaisseur pour une capacité de 650^{cc}; cette capacité, plus considérable que celle de la bombe de M. Berthelot, permet d'utiliser pour la combustion de l'oxygène impur comme celui qu'on trouve dans le commerce. Les enveloppes, les thermomètres sont ceux qu'on emploie ordinairement; seul l'agitateur de M. Mahler mérite une mention.

Mais ce qui caractérise le nouvel instrument, c'est la manière dont son intérieur a été rendu inattaquable aux acides, ce qui était indispensable pour la combustion d'une matière qui renferme souvent de la pyrite et qui, brûlant dans une atmosphère contenant toujours plus ou moins d'azote, donnera de l'acide azotique et souvent un peu d'acide sulfurique.

L'inaltérabilité de la paroi intérieure de la bombe calorimétrique est obtenue au moyen d'une enveloppe de platine. M. Mahler a eu l'idée d'émailler l'intérieur de son obus et, après de nombreux essais, il est arrivé à trouver un acier qui prend bien l'émail sans produire des soufflures qui rendraient l'appareil inutilisable.

Marche d'une expérience. — On introduit dans la nacelle 1 gramme de la matière à étudier réduite en poudre, et comme on se sert d'une spirale de fil de fer (n° 30), constituée par un nombre constant de spires qui ont elles-mêmes un diamètre et un poids constants, on en connaît le poids une fois pour toutes. L'obus étant fermé, on fait arriver l'oxygène assez lentement pour que le courant de gaz ne projette aucune partie de la matière hors de la capsule.

L'oxygène employé est fourni par un réservoir dans lequel il est emmagasiné sous la pression de 110 atmosphères, et qu'on trouve aujourd'hui dans le commerce. Un réservoir moyen contient 1200 litres d'oxygène, c'est-à-dire une provision pour 100 expériences faites à 25 atmosphères dans un obus de 600 centimètres cubes de capacité.

L'obus étant mis en place au milieu du calorimètre, on agite l'eau de manière à rendre la température bien uniforme; puis on observe pendant 5 minutes la marche du thermomètre. En divisant l'accroissement observé par 5 on a la quantité dont augmenterait la température par le seul fait du réchauffement; soit Δ_0 cette quantité.

Une expérience a ainsi donné :

0 minute	10°,23
1 —	10°,23
2 —	10°,24
3 —	10°,24
4 —	10°,25
5 —	10°,25

d'où :

$$\Delta_0 = \frac{10°,25 - 10°,23}{5} = 0°,004.$$

On brûle alors la houille en lançant une décharge dans le fil de fer et on note les indications du thermomètre jusqu'à l'instant du maximum. Supposons qu'on ait trouvé :

Après 5 minutes 1/2	10°,80
— 6 minutes	12°,90
— 7 —	13°,79
— 8 —	13°,84 (*maximum*)

On observe encore le thermomètre pendant 5 nouvelles minutes après l'instant du maximum, supposons que cette observation ait donné les nombres ci-dessous :

Après 9 minutes	13°,82
— 10 —	13°,81
— 11 —	13°,80
— 12 —	13°,79
— 13 —	13°,78

On déduit des premiers nombres l'élévation brute de température produite par la combustion ; elle est égale à :

$$13°,84 - 10°,80 = 3°,59,$$

nombre qu'il faut corriger à cause du refroidissement. Or, l'expérience a montré que le refroidissement moyen qui suit le maximum suffit à corriger la marche du thermomètre pendant les minutes qui l'ont précédé tant que l'écart avec le maximum ne dépasse pas 1 degré ; pour les minutes pendant lesquelles cet écart est compris entre 1 et 2 degrés, la même loi s'applique en diminuant le refroidissement moyen par minute de 0,005.

Ici, dans l'intervalle de la sixième à la huitième minute, l'écart de température n'atteignant pas 1 degré, la valeur de la correction correspondante est :

$$\frac{13°,84 - 13°,78}{5} \times 2 = 0,024.$$

De 5 1/2 à 6 minutes au contraire l'écart dépasse 1 degré et la correction a pour valeur :

$$(0,012 - 0,005)\,\frac{1}{2} = 0,0035.$$

Quant à l'intervalle qui sépare la cinquième minute de 5 1/2, il correspond à une variation de température en sens inverse égale à :

$$\frac{10°,25 - 10°,23}{5} \times \frac{1}{2} = 0,0020.$$

La variation de température éprouvée par le système est donc en résumé :

$$3°,59 + 0,024 + 0,0035 - 0,0020 = 3°,615.$$

S'il ne se formait pas d'acide nitrique, la connaissance de cette variation et

de l'équivalent en eau du calorimètre suffiraient pour effectuer le calcul. Mais il se forme toujours de l'acide nitrique et en quantités variables.

On démonte l'appareil, on le lave à l'eau, et dans le liquide obtenu on dose par un essai acidimétrique la quantité d'acide nitrique produit, ce qui a l'inconvénient de compter comme tel l'acide sulfurique qui a pris naissance. L'erreur n'est en général pas bien grande, mais il est clair que si on a lieu de la craindre il faut évaluer séparément, et par tel procédé que l'on voudra, les proportions des deux acides. Nous supposerons que cet inconvénient ne se produit pas et nous désignerons par p le poids d'acide nitrique produit; p a une valeur moyenne pour un réservoir d'oxygène, il suffit donc de la déterminer une fois pour toutes.

Quant à l'équivalent en eau du calorimètre, il s'obtient une fois pour toutes en brûlant dans l'obus un poids connu de naphtaline pure fondue. Nous le désignerons par P'.

La quantité de chaleur Q cherchée est alors donnée par la formule :

$$Q = 3^{\circ},615\ (P + P') - (0,23\,p + 1,6\,p')$$

ou d'une manière générale :

$$Q = \Delta\theta\,(P + P') - (0,23\,p + 1,6\,p'),$$

P étant le poids d'eau contenu dans le calorimètre,
p' le poids de fer brûlé,
$\Delta\theta$ la variation vraie de température subie par l'appareil,
0,23, et 1,6 les chaleurs de combustion de l'azote et du fer, rapportées à 1 gramme de fer transformé en oxyde magnétique.

Comme nous l'avons vu, $\Delta\theta$ dépend de la température initiale t et de la température finale θ.

$$\Delta\theta = \theta - t + x,$$

x étant la correction due au refroidissement.

S'il était possible d'avoir :

$$x\,(P + P') - (0,23\,p + 1,6\,p') = 0, \qquad (1)$$

cette correction disparaîtrait et le calcul de Q serait simplifié d'autant. Or, comme l'a remarqué M. A. Rigaut, rien n'est plus facile que de satisfaire à l'équation (1) quel que soit x, puisqu'on dispose de P et de p'.

Ce qui rend d'ailleurs cette simplification très légitime, c'est la petitesse de la correction due au refroidissement; puisque, par exemple, la chaleur de combustion de la naphtaline a été trouvée sans correction égale à 9624,8 et avec corrections égale à 9621,9.

Point n'est besoin, par conséquent, de faire de correction, et l'on aura :

$$Q = (P + P')\,(\theta - t).$$

P, P', θ et t étant ce que nous avons dit, à condition que p' et P soient pris de manière à satisfaire à l'équation (1).

Le tableau suivant, extrait du travail de M. Mahler, donne les résultats de quelques-unes de ses expériences :

COMPOSITION ET PUISSANCE CALORIFIQUE DE DIVERS COMBUSTIBLBS

DÉSIGNATION DES COMBUSTIBLES	ANALYSE ÉLÉMENTAIRE						MATIÈRES VOLATILES ABSTRACTION FAITE DE L'EAU	ANALYSE ÉLÉMENTAIRE ABSTRACTION FAITE DES CENDRES ET DE L'EAU				POUVOIR CALORIFIQUE	
	Carbone	Hydrogène	Oxygène	Azote	Eau hygroscopique	Cendres		Carbone	Hydrogène	Oxygène et soufre	Azote	Observé directement	Abstraction faite des cendres ot de l'eau
												calories	calories
Houille flambante du puits Sainte-Marie (Blanzy)	79,378	4,967	8,725	1,13	3,90	1,90	30,10	84,275	5,273	9,262	1,20	7.865,8	8.350,1
Houille à gaz de Commentry	80,182	5,245	7,193	0,98	3,00	3,40	37,40	85,664	5,604	7,682	1,05	7.870,4	8.408,5
Houille à gaz de Lens	83,727	5,216	6,007	1,00	1,05	3,00	29,55	87,261	5,436	6,263	1,04	3.395	8.744,7
Houille grasse du Treuil (Saint-Étienne)	84,546	4,772	4,592	0,84	1,25	4,00	19,75	89,231	5,026	4,856	0,887	8.391,7	8.856,7
Houille demi-grasse du puits Saint-Marc (Anzin)	88,473	4,139	3,158	1,18	1,35	1,70	13,65	91,256	4,269	3,255	1,22	8.392,5	8.656,5
Houille anthraciteuse de Kébao (Tonkin)	85,746	2,833	2,671	0,60	2,80	5,45	4,56	93,456	3,065	2,825	0,65	7.828,1	8.532
Anthracite de Pensylvanie	86,456	1,995	1,449	0,75	4,45	5,90	2,75	95,373	2,201	1,596	0,83	7.484,4	8.256,4
Coke de pétrole d'Amérique	97,855	0,489	1,196	0,26	»	0,20	»	98,051	0,490	1,198	0,261	8.057,2	8.073,3
Huile lourde de pétrole d'Amérique	86,894	13,107	»		»	»	»	86,894	13,107	»	»	10.912,7	10.912,7
Pétrole raffiné d'Amérique	85,491	14,216	0,233		?	»	»	?	?	?	?	11.045,7	»
Essence de pétrole d'Amérique	80,583	15,101	4,316		?	»	»	?	?	?	?	11.086	?
Pétrole brut d'Amérique	83,012	13,889	3,099		?	»	»	?	?	?	?	11.094,1	?
Huile lourde de Bakou (Russie)	86,700	12,944	»		»	0,35	»	87,905	12,989	»	»	10.804,6	10.842,6
Pétrole de Novorossisk (Caucase)	84,906	11,636	9,458		?	»	»	»	?	?	?	10.328	?

DOSAGE DU SOUFRE. — Le soufre se trouve en général dans les houilles à l'état de pyrite et sous la forme de sulfate de chaux.

Sulfate de chaux. — On porphyrise une quantité notable de combustible et on en met 20 à 25 grammes en digestion avec un volume d'eau considérable; on maintient en contact pendant plusieurs jours en agitant fréquemment pour faciliter la dissolution du sulfate de chaux. On filtre alors la liqueur et on y dose l'acide sulfurique par la méthode connue.

Pyrite. — Pour le dosage de la pyrite il faut oxyder celle-ci, opération qui, nous l'avons vu, ne s'effectue bien que par l'acide hypochloreux ou le nitre. Ce dernier présenterait de très grands inconvénients, à cause de la présence d'une quantité considérable de charbon, il en faudrait une très grande quantité, et d'autre part il serait nécessaire de modérer son action en le mélangeant avec une quantité considérable de carbonate alcalin; on serait conduit ainsi à employer un creuset de très grandes dimensions et encore serait-il difficile d'éviter complètement les pertes.

On prend donc, suivant la teneur en soufre, de 2 à 10 grammes de houille pulvérisée, dépouillée de sulfate de chaux par l'action de l'eau, et séchée à 100 degrés; on met cette matière en suspension dans de l'eau et on fait passer un courant d'acide hypochloreux jusqu'à dissolution presque complète; on fait bouillir alors pour se débarrasser de l'acide hypochloreux en excès, on filtre pour éliminer ce qui a refusé de se dissoudre, et dans la liqueur claire on dose l'acide sulfurique, dont le poids permettra de calculer celui de la pyrite.

DOSAGE DU PHOSPHORE. — Le phosphore est un élément très nuisible dans la préparation du fer, aussi son dosage dans les charbons est-il une opération qui se présente fréquemment, maintenant que les progrès de la sidérurgie ont permis de traiter des minerais contenant des phosphates.

On le recherche dans les cendres sur lesquelles il est plus facile d'opérer que sur la quantité correspondante de charbon qu'il faudrait prendre considérable en raison de la faible teneur des houilles en phosphore. Aussitôt après leur production, les cendres sont enfermées dans un tube bouché, de manière à les mettre à l'abri de l'humidité, et le tube taré; on fait alors tomber rapidement dans une capsule la quantité de cendres sur laquelle on veut opérer, et une nouvelle pesée du tube donne le poids de matière utilisée pour l'analyse; on en prend en général 1 à 2 grammes. La cendre est mise à digérer pendant assez longtemps au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique concentré, puis on évapore à sec; on humecte le résidu avec de l'alcool, on reprend par 100 à 150 centimètres cubes d'eau froide, on chauffe au bain-marie, on laisse déposer et on filtre dans une deuxième capsule. La liqueur est évaporée presque à siccité, puis le résidu est traité par de l'acide nitrique qu'on ajoute progressivement et enfin épuisé par de l'eau chargée d'acide nitrique.

La dissolution renferme très peu de chlorures; on en précipite l'acide phosphorique à l'ébullition par le molybdate d'ammoniaque; le précipité produit est immédiatement séparé sur un filtre où on le lave avec un mélange de 1 p. 100 de

molybdate pour 3 d'eau ou mieux avec de l'eau contenant 1 p. 100 d'acide nitrique.

On le dissout alors sur le filtre même, avec la plus petite quantité possible d'ammoniaque étendue de trois fois son volume d'eau chaude; l'ammoniaque est neutralisée ensuite par de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que le précipité formé se redissolve avec peine, et une fois la liqueur refroidie on précipite l'acide phosphorique au moyen d'une solution magnésienne. Le phosphate ammoniaco-magnésien est transformé, avec les précautions convenables, en pyrophosphate, puis pesé; on en déduit la quantité de phosphore.

DÉTERMINATION DU COKE ET DES MATIÈRES VOLATILES. — Elle se fait en calcinant en vase clos, et à l'abri de l'air, un poids déterminé de combustible. Nous avons déjà indiqué le procédé de Rivot (p. 324), qui consiste à calciner le charbon dans un creuset de platine; Galloway conseille d'opérer avec 50 grammes de matière dans un creuset de porcelaine, et on doit toujours recourir à ce dernier quand la houille contient des pyrites. Dans tous les cas d'ailleurs les précautions à prendre sont les mêmes : le creuset est muni de son couvercle et placé dans un creuset de terre, au centre duquel on le maintient par de petits morceaux de charbon de bois qui empêchent en outre l'oxygène d'arriver jusqu'à la matière contenue dans le creuset intérieur. Celle-ci doit être préalablement réduite en poudre fine, de manière à ce que l'on puisse ensuite distinguer facilement, à l'aspect du résidu, s'il y a eu agglomération, boursouflement ou s'il ne s'est produit aucun de ces deux phénomènes.

Le résidu ne porte le nom de coke que quand il est notablement aggloméré; dans tous les cas il est hygrométrique et on doit tenir compte de cette remarque quand il s'agit de le peser. Son poids varie un peu avec le mode de calcination, il est moins grand quand la température s'est élevée très rapidement, que lorsqu'on chauffe peu à peu. C'est là un résultat assez indifférent si l'on observe que dans tous les cas la calcination ainsi effectuée donne un résultat toujours supérieur à celui qu'on obtient en faisant l'opération en grand, mais on doit en tenir compte en chauffant toujours de la même manière lorsqu'on effectue une série d'essais que l'on veut ensuite comparer. S'il s'agit de faire des essais en vue de la préparation du gaz d'éclairage au contraire, la calcination au laboratoire ressemblera tout à fait à celle qu'on effectue dans les cornues, et pour se placer autant que possible dans les conditions des usines, il convient de chauffer avec beaucoup de lenteur.

DÉTERMINATION DES CENDRES. — Elle peut se faire soit sur le combustible lui-même, soit sur le coke qui en provient. Le premier mode ne doit être employé que si le combustible ne contient pas assez de matières bitumineuses pour s'agglomérer à la chaleur rouge; dans le cas contraire on opère sur le coke qui, après porphyrisation, est brûlé dans un moufle. Les cendres contiennent habituellement, ou peuvent renfermer les substances suivantes :

Silice.	Peroxyde de fer.
Peroxyde de fer.	Sulfate de chaux.
Silicate d'alumine.	— de baryte.
— de fer.	Carbonate de chaux.
— de magnésie.	— de magnésie.
Silicates alcalins.	Phosphate de fer.
Sulfure de calcium.	— de chaux.
— de fer.	

Leur composition varie d'ailleurs un peu avec la manière dont l'incinération est conduite, eu égard à la durée de la combustion, à la température à laquelle elle s'est effectuée, et à l'accès plus ou moins facile de l'air. On conçoit en effet que, suivant les circonstances, le carbonate de chaux puisse être plus ou moins complètement transformé en chaux, en silicate de chaux ou en sulfure de calcium; que les sulfates soient plus ou moins transformés en sulfures, que ces derniers soient ou non partiellement grillés, etc. Toutefois les différences observées ne dépassent jamais 0,2 p. 100.

Une incinération ayant été effectuée, il est important de savoir si toute la matière a été brûlée; on peut d'abord s'en assurer en incinérant jusqu'à poids constant; en outre si quelque parcelle de charbon avait échappé à la combustion, on s'en apercevrait en imbibant la cendre avec de l'alcool; les parcelles non brûlées et emprisonnées dans la cendre apparaissent alors avec leur couleur et viennent nager sur le liquide; on se débarrasse d'ailleurs facilement de l'alcool.

Quant au mode d'analyse de la cendre, nous l'avons indiqué à propos des silicates (p. 260); nous n'y reviendrons donc pas ici.

Nous donnerons seulement ci-dessous des tableaux résumant quelques résultats d'analyses de houilles :

COMPOSITION DE DIVERS COMBUSTIBLES

DÉSIGNATION DES COMBUSTIBLES	LOCALITÉS D'OU ILS PROVIENNENT	NATURE DU COKE	DENSITÉ	COMPOSITION BRUTE				COMPOSITION DÉDUCTION FAITE DES CENDRES				1000 ÉQUIV. DE CARBONE SONT UNIS AVEC	
				CARBONE	HYDROGÈNE	OXYGÈNE ET AZOTE	CENDRES	COKE DONNÉ A LA CALCINATION	CARBONE	HYDROGÈNE	OXYGÈNE ET AZOTE	HYDROGÈNE	OXYGÈNE
Houilles	Obernkirchen	Très boursouflé.	1,279	89,50	4,83	4,67	1,00	77,8	90,40	4,88	4,72	661	40
	Ceral	Fritté.	1,294	75,35	4,74	9,02	10,86	53,3	84,56	5,32	10,12	771	92
	Noroy	Pulvérulent.	1,410	63,28	4,35	13,17	19,20	51,2	78,32	4,38	16,30	841	159
Houilles grasses et dures.	Alais	Boursouflé.	1,322	89,27	4,85	4,47	1,41	77,7	90,55	4,92	4,53	666	38
	Rive-de-Gier	id.	1,315	87,85	4,90	4,29	2,96	76,3	90,53	5,05	4,42	684	37
Houilles grasses et maréchales	Rive-de-Gier	Très boursouflé.	1,298	87,45	5,14	5,63	1,78	68,5	89,04	5,23	5,73	719	49
	Grand'Croix	id.	1,302	87,49	4,86	5,91	1,44	69,8	89,07	4,93	6,00	678	51
	New-Castle	id.	1,280	87,95	5,24	5,41	1,40	»	89,19	5,31	5,50	729	47
Houilles grasses à longue flamme	Flenu de Mons 1	Boursouflé.	1,276	84,67	5,29	7,94	2,10	»	86,49	5,40	8,11	765	72
	Flenu de Mons 2	id.	1,262	83,87	5,42	7,03	3,68	»	87,07	5.63	7,30	782	64
	— Cimetière 1	id.	1,288	82,04	5,27	9,12	3,57	70,9	85,08	5,46	9,46	786	85
	— Cimetière 2	id.	1,294	84,83	5,61	6,57	2,99	69,1	87,45	5,77	6,78	808	59
	— de Gouzon 1	id.	1,298	82,56	5,59	9,11	2,72	64,6	84,89	5,75	9,36	830	84
	— de Gouzon 2	id.	1,311	81,71	3,99	7,98	5,32	65,6	86,30	5,47	8,43	748	75
	Le Vaysse	Boursouflé.	1.214	82,12	5,27	7,48	5,13	57,9	86,56	5,56	7,88	787	70
	Lancashire	id.	1,317	83,75	5,66	8,04	2,55	57,9	85,81	5,85	8,34	834	74
	Épinac	id.	1,353	81,12	5,10	11,25	2,53	62,5	83,22	5,23	11,55	769	106
	Commentry	id.	1.319	82,72	5,29	11,75	0,24	63,4	82,92	5,30	11,78	783	117
Houilles sèches à longue flamme	Blanzy	Fritté.	1,362	76,48	5,23	16,01	2,28	57,0	78,26	5,35	16,39	837	160

(*Regnault*).

Voici, d'après Grüner, comment on peut classer les différentes variétés de houilles :

CLASSIFICATION DES HOUILLES D'APRÈS GRUNER

NOMS DES CINQ TYPES DE HOUILLE	COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE			RAPPORT DE L'OXYGÈNE A L'HYDROGÈNE	PROPORTION DE CHARBON A LA DISTILLATION	NATURE ET ASPECT DU CHARBON OBTENU
	CARBONE	HYDROGÈNE	OXYGÈNE			
Houilles sèches à longue flamme	75 à 80	5,5 à 4,5	19,5 à 15	4 à 3	0,50 à 0,60	Pulvérulent ou tout au plus fritté.
Houilles grasses à longue flamme, ou charbon à gaz	80 à 85	5,8 à 5	14,2 à 10	3 à 2	0,6 à 0,68	Fondu, mais très fendillé.
Houilles grasses proprement dites, ou charbon de forge	84 à 89	5 à 5,5	11 à 5,5	2 à 1	0,68 à 0,74	Fondu, moyennement compact.
Houilles grasses à longue flamme, ou charbon à coke	84 à 91	5,5 à 4,5	6,5 à 5,5	1	0,74 à 0,82	Fondu. Très compact. Peu fendillé.
Houilles maigres anthraciteuses	90 à 93	4,5 à 4	5,5 à 3	1	0,82 à 0,90	Fritté ou pulvérulent.

COMPOSITION DE LA CENDRE D'UNE HOUILLE TRÈS PURE [Jacob Sells (Ohio).]

Silice	44,60
Alumine	42,10
Sesquioxyde de fer	7,40
Chaux	3,61
Potasse et soude	1,82
Acide phosphorique	0,29
Acide sulfurique	0,58
Soufre	0,03
	100,71

ANALYSE IMMÉDIATE DES DIVERSES VARIÉTÉS DE CARBONE

Diverses variétés de carbone. — La considération des densités et des chaleurs spécifiques conduit, comme on sait, à ranger les nombreuses variétés de carbone en trois groupes :

1° Carbone diamant; D = 3,5;
2° Carbone graphite; D = 2,1;
3° Carbone amorphe; D = 1,4.

M. Berthelot, appliquant une expérience curieuse de Brodie, a imaginé une méthode d'analyse qui permet de séparer ces trois variétés dans un mélange qui en renferme deux, ou qui les contient simultanément toutes les trois.

Principe de la méthode. — Elle consiste à oxyder le carbone à basse température, par un mélange de chlorate de potasse et d'acide nitrique fumant, et à observer les produits formés. On constate que dans ces conditions :

1° Le diamant n'est pas oxydé sensiblement, même par des traitements prolongés ;

2° Les diverses variétés de graphite sont changées en *oxydes graphitiques* d'aspects très variables, mais qui sont tous caractérisés d'une part par leur insolubilité et de l'autre par leur propriété de se décomposer brusquement et avec déflagration, sous l'influence de la chaleur seule ;

3° Enfin les carbones amorphes sont transformés entièrement en substances d'un brun jaunâtre, qui, comme les acides graphitiques, ont des propriétés très différentes suivant la nature des carbones qui les fournissent, mais qui sont tous caractérisés par leur solubilité dans l'eau.

Pratique de l'analyse. — Cela étant, voici de quelle manière on procède : on réduit la matière en poudre impalpable, et on la mélange, en opérant avec les précautions convenables, avec cinq fois son poids de chlorate de potasse préalablement pulvérisé, puis on ajoute peu à peu le mélange obtenu à de l'acide nitrique fumant, de manière à former une sorte de pâte. L'opération doit être menée avec beaucoup de prudence si l'on veut éviter les explosions, et on ne doit jamais opérer sur plus de 5 grammes de charbon.

Après avoir laissé la matière en digestion dans une fiole ouverte pendant quelques heures, on chauffe de 50 à 60 degrés pendant trois ou quatre jours. Finalement on étend d'eau et on lave le résidu par décantation, puis on dessèche le résidu obtenu, et on répète sur lui, trois ou quatre fois, les opérations précédentes de manière à assurer l'oxydation complète du graphite, et la dissolution des produits d'oxydation des charbons amorphes. Le dernier lavage ayant été particulièrement prolongé, de manière à dissoudre les sels de potasse, on obtient une matière qui, desséchée, ne contient plus que le diamant et les oxydes graphitiques. On la chauffe fortement dans un tube bouché par un bout ; les oxydes graphitiques se détruisent en laissant de l'acide pyrographitique qui, lui, est oxydable par le mélange précédemment employé, en sorte qu'il est possible de le dissoudre et d'isoler le diamant si le charbon étudié en contenait. Il faut ici encore répéter le traitement plusieurs fois, en faisant alterner les calcinations et l'attaque par le mélange oxydant, pour être bien sûr qu'aucune parcelle de graphite n'a échappé à la dissolution. D'autre part il faut se garder de confondre avec du diamant certaines poudres dures et cristallines constituées par des silicates ou de la silice ; l'action de l'acide fluorhydrique ou une attaque au bisulfate de potasse (p. 288) permettent de détruire ce genre de résidu.

MINERAIS DE SOUFRE

État naturel. — Quand il n'est pas cristallisé, le soufre se rencontre le plus souvent en amas irréguliers dans des couches de gypse, des marnes bitu-

mineuses ou des calcaires qui en sont imprégnés; on le trouve aussi dans les solfatares en dépôts superficiels provenant d'émanations volcaniques. Le soufre est par suite mélangé avec des matières terreuses : argile, sable, carbonate de chaux ; il peut aussi renfermer du sulfate de chaux et du sulfate de strontiane, enfin on y rencontre quelquefois un peu de sélénium.

Pour doser le soufre contenu dans un minerai, on l'oxyde après l'avoir réduit en poudre fine. S'il s'agit d'un simple essai, l'oxydation peut se faire en calcinant 5 à 10 grammes de la matière à l'air libre dans une capsule de porcelaine; on peut aussi mélanger 1 gramme de minerai avec 5 grammes de carbonate de soude et 4 de nitre et introduire le tout dans un petit creuset de platine au fond duquel on a placé une couche de carbonate de soude; on chauffe d'abord doucement de manière à fondre seulement la masse, puis plus fort de manière à déterminer l'oxydation et, quand celle-ci est complète, on laisse refroidir, on reprend par l'eau et on filtre. On réunit à la liqueur les eaux de lavage de la matière insoluble et on y dose l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. Du poids du sulfate de baryte on déduit celui du soufre.

Pour analyser le résidu insoluble, on brûle une quantité assez notable (10 grammes) de soufre et on pèse le résidu que l'on traite ensuite par de l'acide acétique étendu. S'il y a du carbonate de chaux, il se dissout avec effervescence, et dans la liqueur filtrée on dose la chaux en la précipitant par l'oxalate d'ammoniaque. La partie insoluble dans l'acide acétique est mise en digestion pendant plusieurs heures avec une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque à la température de 60 à 80 degrés; les sulfates de strontiane et de chaux se transforment en carbonates, on filtre, et si la matière contenait de ces sulfates, la liqueur rendue acide par l'acide chlorhydrique donne avec le chlorure de baryum un précipité qu'on sépare et qu'on pèse.

Le dépôt insoluble ainsi transformé est traité par de l'acide nitrique étendu qui dissout les carbonates; on filtre, on lave le résidu avec de l'eau aiguisée d'acide nitrique, et on évapore doucement la liqueur à sec; la matière sèche placée dans un petit flacon bouché est alors agitée avec un mélange à parties égales d'alcool absolu et d'éther qui ne dissout que le nitrate de chaux, de sorte que, s'il reste une partie insoluble, c'est du nitrate de strontiane. Quant à la solution alcoolique on l'évapore pour éliminer l'alcool, on reprend par l'eau et dans la liqueur on précipite la chaux à l'état d'oxalate. La chaux et la strontiane étant ainsi déterminées, on calcule le poids d'acide sulfurique qui leur était primitivement uni, et s'il n'y a pas d'erreur, on doit trouver le résultat déjà obtenu par la pesée du sulfate de baryte.

Ce qui demeure insoluble dans l'acide nitrique est formé de sable siliceux, d'argile et de sulfate de baryte : on analyse ce mélange par le procédé général qui sert pour tous les silicates (p. 260).

Recherche du sélénium. — Il est toujours en quantité extrêmement faible dans le soufre natif, et pour le reconnaître il faut opérer sur une grande quantité de minerai. On pulvérise au moins 20 grammes de matière qu'on introduit dans un petit ballon et qu'on arrose avec de l'acide azotique fumant; on laisse d'abord la réaction s'effectuer d'elle-même, puis on chauffe vers 80 degrés

quand l'attaque à froid s'est arrêtée; tout le sélénium passe à l'état d'acide sélénieux, tandis qu'une partie seulement du soufre est oxydée. On décante le liquide, on le remplace par de nouvel acide de manière à épuiser le résidu, on évapore presque à sec la liqueur obtenue pour se débarrasser de l'acide nitrique en excès, enfin on reprend par l'eau et on filtre.

La liqueur filtrée est neutralisée avec du carbonate de soude, puis acidulée par de l'acide chlorhydrique, enfin on y fait passer un courant d'acide sulfureux. L'acide sélénieux est réduit, et du sélénium rouge se précipite; en chauffant à la température de 100 degrés il devient noir et s'agglomère, on peut alors le séparer sur un filtre, le sécher et le peser.

ACIDE BORIQUE

Impuretés. — L'acide naturel extrait des Lagoni contient de nombreuses impuretés qui peuvent constituer jusqu'aux 25 centièmes de son poids et qui sont principalement formées par des sulfates d'ammoniaque, de chaux, de magnésie, d'alumine, de l'oxyde de fer, du sable, de l'argile et quelquefois des matières organiques.

Celui qui provient des borates naturels, peut contenir en outre du sulfate de soude, des acides sulfurique et chlorhydrique et des matières animales qui ont servi à la clarification du borax.

On détermine d'abord la quantité d'eau en chauffant, entre 40 et 45 degrés, 10 grammes d'acide borique dans un creuset de platine taré, jusqu'à poids constant.

Le résidu est alors traité par l'alcool dans lequel l'acide borique pur est entièrement soluble, tandis que les sulfates qui le souillent ne se dissolvent pas, on isole ainsi un résidu qu'on pèse, et qui donne la somme des matières étrangères, et par suite la richesse en acide borique. Il est assez rare qu'on veuille déterminer séparément les impuretés; si cependant on veut le faire, on traite le résidu d'abord par de l'eau, qui dissout les sels, que l'on recherche dans la liqueur, puis le résidu insoluble est fondu avec du carbonate de soude ou avec du carbonate de chaux: on reprend la masse par l'eau et dans la liqueur on recherche la silice, etc. (Voir *Analyse des matières silicatées.*)

Qualitativement on reconnaît la présence des matières organiques en calcinant le produit, qui noircit s'il en contient; l'ammoniaque est mise en évidence en chauffant dans un tube bouché un peu de l'acide avec un alcali ou de la chaux, puis exposant un papier de tournesol à l'action des vapeurs qui se dégagent.

COMPOSITION D'UN ACIDE BORIQUE BRUT

Acide borique	76,494
Sulfate de potasse	0,369
— d'ammoniaque	8,508
— de soude	0,917
— de magnésie	2,632
— de chaux	1,018
— de manganèse	traces
— de fer	0,365
— d'alumine	0,320
Chlorhydrate d'ammoniaque	0,298
Acide sulfurique	1,322
Silice	1,200
Eau	6,557
Matières organiques	traces

ACIDE ARSÉNIEUX

S'il est en gros morceaux, vitreux ou porcelanique, il provient de la condensation de sa vapeur sur des parois chaudes et il est pur ; mais s'il est pulvérulent, il peut être mélangé de sulfate de chaux, de sulfate de baryte et de craie.

On chauffe le produit de manière à volatiliser l'acide arsénieux, les impuretés restent dans le résidu ; on traite celui-ci par de l'acide chlorhydrique étendu qui dissout le sulfate et le carbonate de chaux, mais qui laisse inattaqué le sulfate de baryte qu'on sépare et qu'on pèse. Quant à la liqueur, on y précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque et l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

ACIDE SULFURIQUE

Impuretés. — L'acide sulfurique commercial renferme, avec une quantité très variable d'eau, des impuretés dont la proportion dépasse rarement 2 à 3 centièmes, et qui sont constituées par de l'arsenic, du sélénium, des produits nitreux, des sulfates alcalins (le plus souvent du sulfate de soude), des sulfates de plomb et de fer, de l'acide chlorhydrique (quand l'azotate de soude renferme du sel marin), de l'acide sulfureux, etc. ; il va sans dire que l'acide sulfureux et les produits nitrés n'existent pas simultanément.

Détermination de l'eau. — Elle se fait en appliquant une méthode générale qui consiste à faire passer l'acide à l'état de sel de plomb et à peser celui-ci. On prend 4g,9 d'acide sulfurique qu'on étend d'eau et on le verse sur de l'oxyde de plomb en excès, contenu dans un creuset de porcelaine. En évaporant à sec, on chasse l'eau et il reste un mélange de sulfate et d'oxyde de plomb. Si donc on a préalablement taré le creuset avec l'oxyde qu'il contenait, l'augmentation de poids représente l'acide anhydre qui a été fixé ; par différence on déduit le poids de l'eau. Il est clair qu'en opérant ainsi, sans s'être débarrassé au préalable des impuretés volatiles, on obtient un poids d'eau un peu trop grand.

Dosage du plomb et de l'arsenic. — On prend 500 centimètres cubes de l'acide à essayer, on l'étend de quatre fois son volume d'eau, puis on sature la liqueur d'acide sulfureux de manière à réduire l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux; on se débarrasse ensuite de l'acide sulfureux par ébullition et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite totalement le plomb et l'arsenic. Après dépôt, on décante, on étend d'eau, on décante de nouveau et on sépare sur un filtre le mélange de sulfures qu'on lave encore. Le filtre encore humide est déposé avec son contenu dans une capsule, et traité par de l'acide chlorhydrique chaud auquel on ajoute progressivement quelques cristaux de chlorate de potasse : tout se dissout sauf quelques débris de papier qu'on sépare en filtrant. Dans la liqueur filtrée on précipite le plomb par l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque à l'ébullition; on filtre, on lave le carbonate de plomb et on l'arrose sur le filtre avec de l'eau chargée d'acide sulfurique qui le transforme en sulfate; on lave ce dernier en ajoutant l'eau de lavage à la liqueur arsenicale, et enfin le sulfate de plomb est séché, calciné et pesé.

Quant à la solution qui renferme l'arsenic, on la concentre et on y précipite l'arsenic à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien qu'on laisse déposer 24 heures avant de filtrer; on traite ce précipité comme nous l'avons indiqué.

Fer. — On oxyde avec un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse la liqueur débarrassée de plomb et d'arsenic; on la rend alcaline par l'ammoniaque et on lui ajoute quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque; on fait bouillir, et tout le fer se précipite à l'état de sulfure.

Sélénium. — On étend la liqueur de quatre fois son volume d'eau, et après l'avoir filtrée, on réduit l'acide sélénieux par un courant d'acide sulfureux. On laisse déposer, on décante le liquide après l'avoir fait bouillir pour agglomérer le sélénium, on lave celui-ci à plusieurs reprises, puis on le dépose sur un filtre, on sèche à 100 degrés et on pèse.

Acide azoteux. — L'acide azoteux se dose au moyen d'une liqueur de permanganate de potasse, titrée elle-même avec du sulfate de fer. Les réactions qui représentent l'action de l'acide azoteux sur le permanganate alcalin et l'action de celui-ci sur le protoxyde de fer étant :

$$5\,AzO^3 + 2\,Mn^2O^7 + Aq = 4\,(MnO, AzO^5) + AzO^5_{\text{diss.}}$$

et :

$$10\,FeO + Mn^2O^7 = 2\,MnO + 5\,Fe^2O^3,$$

on en conclut que 112 grammes de fer correspondent à 38 grammes d'acide azoteux, ou plus simplement qu'un gramme de fer pur correspond à $0^g,339$ d'acide azoteux. On peut donc, après avoir dissous 1 gramme de fer avec les précautions convenables pour titrer le permanganate (V. p. 436), opérer avec une dissolution quelconque de ce sel; le calcul se fait sans difficulté.

ACIDE AZOTIQUE

Impuretés. — L'acide azotique commercial renferme quelquefois de l'acide chlorhydrique provenant de ce que le nitrate de soude brut employé à sa fabrication contient du sel marin; on y trouve presque toujours un peu d'acide hypoazotique qui le colore en jaune, de l'acide sulfurique entraîné, enfin de la potasse, de la soude et un peu de fer, ce dernier provenant de l'attaque des vases dans lesquels on le prépare.

Dosage de l'eau. — Il se fait comme pour l'acide sulfurique.

Acide sulfurique et sulfates. — On les dose, dans l'acide étendu d'eau, au moyen du nitrate de baryte.

Acide chlorhydrique. — On le dose, dans une quantité connue d'acide étendu, avec du nitrate d'argent.

Acide hypoazotique. — On étend l'acide fumant d'une grande quantité d'eau en versant par exemple 10 centimètres cubes de cet acide dans 500 d'eau distillée froide, le gaz hypoazotique se convertit sans dégagement de gaz en acides azoteux et azotique; on dose alors l'acide azoteux comme nous l'avons indiqué plus haut.

Métaux. — On évapore à sec un volume déterminé d'acide, on reprend par l'eau qui dissout les nitrates alcalins et laisse l'oxyde de fer; on sépare, on lave et on pèse cet oxyde. Les nitrates alcalins dissous sont évaporés à sec en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique qui les transforment en sulfates; on calcine et on pèse ces sulfates, puis on les reprend par l'eau, dans la dissolution on dose la potasse avec le chlorure de platine et on calcule le poids de la soude par différence.

ACIDE CHLORHYDRIQUE

Impuretés. — L'acide du commerce peut renfermer de l'acide sulfurique, de l'acide sulfureux, du chlorure d'arsenic et enfin du chlorure de fer.

Acides sulfurique et sulfureux. — L'acide sulfurique se dose dans l'acide très étendu, avec du chlorure de baryum; une fois le sulfate de baryte séparé, on oxyde l'acide sulfureux par un courant de chlore et on fait agir de nouveau le chlorure de baryum; le nouveau poids du sulfate de baryte donne celui de l'acide sulfureux.

Fer. — On précipite le fer par un mélange d'ammoniaque et de sulfhydrate d'ammoniaque; le sulfure est bouilli, lavé, séché, puis grillé de manière à le changer en sesquioxyde que l'on pèse.

Arsenic. — Quant à l'arsenic, on le précipite de l'acide très étendu par un courant d'hydrogène sulfuré; le sulfure séparé sur un filtre est lavé, puis redissous avec un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, on dose alors l'arsenic contenu dans la liqueur en le précipitant à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien.

QUATRIÈME PARTIE

DOSAGE DES ÉLÉMENTS MINÉRAUX DANS LES MATIÈRES ORGANIQUES OU ORGANISÉES

CHAPITRE PREMIER

GÉNERALITÉS

Nous rappellerons sommairement d'abord comment on effectue la recherche des éléments minéraux qui se trouvent le plus habituellement dans les matières organiques, à savoir le chlore, le brome, l'iode, le soufre, le phosphore, l'arsenic, enfin les métaux. Les méthodes que nous avons eu l'occasion d'indiquer pour le dosage de ces différents éléments ne s'appliquent en général pas immédiatement aux substances organiques et jamais aux substances organisées. Dans les premières, il n'est généralement pas possible d'effectuer directement le dosage par voie humide, à cause de l'insolubilité de la matière, et si l'on cherche à la détruire par combustion, une grande partie des éléments à doser peut disparaître par volatilisation. D'ailleurs, la substance fût-elle soluble, il est bien des cas où le dosage ne laisserait pas de présenter des difficultés spéciales; on sait, en effet, comment certaines réactions très caractéristiques de la chimie minérale constamment employées au dosage d'éléments minéraux se trouvent mises en défaut par la présence dans la liqueur de certains principes organiques; et pour n'en citer qu'un cas nous rappellerons que la présence des matières organiques empêche la précipitation du fer par presque tous les réactifs autres que les sulfures alcalins. On est donc ramené à détruire la matière organique, opération qu'on effectue de deux manières différentes suivant qu'on a en vue le dosage d'éléments volatils comme les métalloïdes et certains métaux, ou qu'on est en présence de matières fixes telles que les alcalis.

DOSAGE DU CHLORE, DU BROME ET DE L'IODE

1° Emploi de la chaux sodée. — Sauf le cas de la combinaison d'une base organique avec l'acide chlorhydrique, les matières organiques chlorées en dissolution alcoolique (elles sont presque toutes insolubles dans l'eau) ne précipitent pas le nitrate d'argent. Il faut donc détruire ou oxyder la matière organique, et le plus habituellement on la détruit en l'attaquant dans un tube à analyse ordinaire soit par de la chaux, soit par de la chaux sodée.

La chaux doit être parfaitement exempte de chlore, et comme les marbres les plus compacts contiennent toujours des traces de sel marin, il convient d'employer de la chaux pure, préparée en passant par le nitrate.

Supposons d'abord qu'on ait affaire à une substance peu volatile : dans un tube de verre peu fusible, fermé à l'une de ses extrémités et long de 30 à 40 centimètres, on introduit d'abord une couche de chaux de 6 centimètres, puis le mélange de la substance organique avec de la chaux, enfin une nouvelle couche de chaux pure. On place ensuite le tube horizontalement, on tasse par quelques secousses la matière qu'il contient, de manière à ménager un canal intérieur pour le dégagement des gaz et éviter toute projection ; puis, le tube convenablement protégé par une garniture en clinquant est chauffé sur une grille à analyses organiques, à une température de 5 à 600 degrés, en commençant par la partie antérieure. Quand l'expérience est terminée, le tube ne doit pas avoir été déformé; on fait tomber son contenu dans un grand verre contenant de l'eau, on le lave avec de l'eau distillée qu'on verse ensuite dans le verre et on recouvre aussitôt celui-ci avec un entonnoir. On répète ce lavage plusieurs fois, et on le termine avec de l'acide nitrique faible; on ajoute ensuite dans le verre une quantité suffisante de cet acide pour disoudre complètement la chaux, de sorte qu'il ne reste bientôt plus au fond du verre qu'un peu de charbon qui n'a pas été brûlé. Pendant l'extinction de la chaux et pendant sa dissolution, il faut avoir soin de maintenir le vase couvert avec son entonnoir pour éviter toute projection de gouttelettes liquides; en effet, la destruction de la matière organique sous l'influence de la chaleur et de l'oxygène contenu dans le tube, donne naissance à de l'acide carbonique, et par suite à du carbonate de chaux que l'acide nitrique décompose avec effervescence.

Quand la chaux est entièrement dissoute, et que tout dégagement d'acide carbonique a cessé, on lave l'entonnoir, on laisse déposer le liquide, puis on le décante sur un filtre où se dépose le charbon qu'on lave; on reçoit la liqueur filtrée dans un petit flacon à l'émeri, on y verse un léger excès de nitrate d'argent, et après avoir bouché le flacon, on l'agite pour rassembler le chlorure jusqu'à ce que la liqueur soit parfaitement limpide, puis on la décante pour la remplacer par de l'eau distillée, dont on remplit complètement le flacon. Ceci fait, on le renverse brusquement dans un verre; les premières portions du liquide qui s'écoulent ne tardent pas à faire fermeture hydraulique, et si l'on maintient le flacon vertical, le chlorure d'argent gagne le fond du verre; en agitant le liquide dans le flacon, on le lave parfaitement, de sorte qu'il ne reste bientôt plus la moindre parcelle de matière solide à son intérieur, et on l'enlève

alors rapidement. Le verre contient alors la totalité du chlorure que l'on fait tomber sur un filtre où on termine le lavage; on sèche le précipité, on détache le chlorure du filtre et on le calcine dans un creuset de porcelaine aux environs de 250 degrés, puis on le pèse.

Il est clair qu'on peut tout aussi bien opérer en précipitant l'argent au moyen d'une liqueur titrée de nitrate d'argent.

Si la substance organique est très volatile, qu'elle soit d'ailleurs liquide ou solide, on l'enferme dans une ampoule qu'on pèse vide, puis pleine. On la place alors au milieu de la chaux sodée, et on continue l'opération comme on vient de l'indiquer.

2° Méthode d'oxydation par voie humide. — Carius a montré qu'on opère très bien l'oxydation des matières organiques chlorées en les chauffant en tube scellé entre 180 et 200 degrés, avec un mélange oxydant constitué par de l'acide nitrique de densité 1,4 et du bichromate de potasse, ou simplement avec de l'acide nitrique pur, qui suffit dans l'immense majorité des cas.

Dans un tube fermé par un bout et à moitié rempli d'acide nitrique, on introduit une petite ampoule contenant 3 à 4 décigrammes de la substance soumise à l'analyse, on étrangle le tube, on fait bouillir l'acide nitrique pour chasser l'air atmosphérique et on scelle au chalumeau en formant une pointe fine qu'il est ensuite facile de briser par un léger choc au fond d'un verre. Le tube étant ainsi fermé, on brise, à l'aide d'une secousse, la petite ampoule intérieure, et on le chauffe pendant quelques heures à une température qui n'excède jamais 180 degrés; on laisse refroidir, puis on renverse le tube dans un autre plus large et presque aussi long, contenant une dissolution d'acide sulfureux. Un léger choc, en brisant la pointe effilée du tube scellé, permet au liquide qu'il renferme, de s'écouler lentement sous la pression des gaz que l'oxydation a produits, le chlore est dissous par la liqueur, sous la forme d'acide chlorhydrique, et en chauffant ensuite, puis laissant refroidir le tube scellé toujours immergé, on y fait pénétrer un peu d'acide sulfureux, de telle sorte qu'en agitant, on opère la dissolution complète du chlore.

Quelquefois on introduit du nitrate d'argent en excès dans le tube scellé, le chlorure d'argent se précipite à mesure que le chlore est mis en liberté.

Le brome et l'iode se dosent absolument de la même façon.

DOSAGE DU SOUFRE

Deux cas peuvent se présenter suivant que la substance est ou n'est pas volatile.

1° Si la substance est volatile, on l'attaque par de l'acide hypochloreux qui l'oxyde en produisant de l'acide carbonique et de l'acide sulfurique. Quand la réaction est complète, on se débarrasse de l'acide carbonique et de l'acide hypochloreux en faisant bouillir la liqueur, et l'on dose ensuite l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte. Si l'attaque par l'acide hypochloreux est difficile, on fait passer les vapeurs de la substance sur un mélange de carbonate de soude et de nitrate de potasse comme nous l'indiquons plus loin.

On peut avoir recours également à la méthode de Carius exposée plus haut.

2° Si la substance est fixe, on l'oxyde par le nitrate ou le chlorate de potasse en opérant de la manière suivante : on mélange un poids connu de la matière réduite en poudre fine, avec trois ou quatre fois son poids de nitrate ou de chlorate de potasse et autant de carbonate de soude, et on introduit le mélange dans un creuset de platine au fond duquel on a placé une couche de carbonate alcalin; on chauffe jusqu'à fusion, tout le soufre passe à l'état de sulfate alcalin que l'on dissout en même temps que le nitrate et le carbonate en excès, etc., quand on reprend la masse fondue par de l'eau chaude. On filtre pour se débarrasser du résidu insoluble, on décompose le carbonate alcalin par l'acide chlorhydrique en excès, enfin on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

3° L'oxydation totale du soufre des composés organiques et sa transformation en acide sulfurique dosable sous forme de sulfate de baryte, est une opération difficile et pénible. Il arrive parfois qu'une partie du soufre donne seulement de l'acide sulfureux ou même reste inattaquée.

Ces raisons ont conduit MM. Berthelot, André et Matignon à brûler la matière organique sulfurée dans l'oxygène comprimé à 25 atmosphères au sein de la bombe calorimétrique et en présence de 10 à 15 centimètres cubes d'eau. La combustion, qui est instantanée, donne uniquement naissance à de l'acide sulfurique étendu, toutes les fois que le composé organique est assez riche en hydrogène, condition qu'on réalisera toujours par l'introduction d'un poids convenable de camphre; si l'on ignore la composition de la substance, on ajoute à celle-ci son poids de camphre. En opérant de cette manière, quand on ouvre la bombe, on y trouve une liqueur dans laquelle le soufre est à l'état d'acide sulfurique sans que jamais on constate la présence d'acide sulfureux. Dans cette liqueur, additionnée des eaux de lavage, on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum; on sépare et on pèse le sulfate de baryte avec les précautions ordinaires.

DOSAGE DU PHOSPHORE

On emploie les mêmes méthodes que pour le soufre, c'est-à-dire soit l'oxydation par le nitre en présence du carbonate de soude, soit mieux, la méthode de Carius, d'oxydation en tube scellé. On introduit dans un tube un léger excès d'iodate d'argent avec deux fois son poids d'acide sulfurique, on y mélange la matière à étudier et on scelle. Après oxydation, on reprend le contenu du tube par l'eau et on réduit l'excès d'iodate d'argent par l'acide sulfureux.

Quelle que soit la méthode d'oxydation employée, on précipite ensuite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Ces notions rappelées, nous allons examiner deux cas particulièrement intéressants de la recherche des matières minérales.

1° Recherche des matières minérales constituantes d'un tissu organique.

2° Recherche toxicologique de matières minérales introduites dans l'économie.

CHAPITRE II

RECHERCHE DES MATIERES MINERALES DES TISSUS ORGANISES

PRÉPARATION DES CENDRES

Les méthodes rappelées plus haut conviennent pour la recherche des éléments volatils que peuvent contenir les tissus organiques, quoique dans bien des cas, en raison des petites quantités de ces matières qu'ils renferment, et du poids restreint de substance sur lequel porte l'analyse, et qui ne saurait jamais dépasser quelques grammes, on soit conduit à des résultats incertains. Il est hors de doute qu'un procédé qui permettrait d'incinérer une grande quantité de matière, avec des précautions convenables pour rendre la combustion du carbone et de l'hydrogène à peu près complète, et surtout pour qu'aucun élément minéral ne soit éliminé, aurait un grand avantage : c'est ce qu'on a réussi à effectuer au moyen du procédé suivant.

Tout d'abord, une substance organique ne saurait être brûlée à l'air libre, ni à une température trop élevée. A l'air libre, on s'expose à un entraînement mécanique de la matière; à température élevée, à une réduction des sulfates en sulfures, et certainement à une volatilisation des chlorures. Ce qu'il faut, dût un peu de charbon rester dans la matière, c'est opérer l'incinération à aussi basse température que possible, et en renouvelant peu l'atmosphère gazeuse. Ces conditions sont parfaitement réalisées dans l'appareil qu'on doit à M. Schlœsing et que représente la figure 53.

Méthode de M. Schlœsing. — La matière à incinérer est placée dans une petite nacelle de platine que l'on introduit dans un large tube de porcelaine, incliné sur une grille à analyse. Ce tube peut être mis en relation, par la partie supérieure, avec un appareil à acide carbonique pur et sec ou avec un gazomètre à oxygène; par l'autre extrémité il communique avec un tube à boules qui permet de juger de la marche de l'opération.

La nacelle est faite simplement d'une lame de platine à laquelle on a donné la forme voulue, au moyen d'un petit morceau de tube de verre. On y place la matière à analyser, on l'enferme dans un petit tube bouché et on pèse le

tout; de cette façon si la cendre donne naissance, comme il arrive quelquefois, à des matières déliquescentes (carbonate de potasse), on pourra néanmoins avoir leur poids avec exactitude. La nacelle étant introduite dans le tube de porcelaine, on place à sa suite un tampon d'amiante assez serré, destiné à empêcher une distillation des produits de la calcination vers la partie supérieure, distillation qui ne manquerait pas de se produire avec un courant lent de gaz comme ceux qu'on emploie, et avec l'inclinaison donnée au tube. La présence de ces matières volatiles plus ou moins goudronneuses pourrait avoir un inconvénient à la fin de l'opération : en s'attachant à la nacelle quand on la sort du tube elles produiraient une erreur de tare.

L'appareil étant ainsi disposé, on fait d'abord passer à son intérieur un courant d'acide carbonique convenablement dépouillé d'acide chlorhydrique par

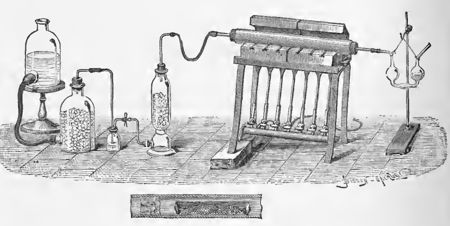


Fig. 53.

un laveur à eau et une éprouvette remplie de bicarbonate de soude. Quand l'air a été complètement expulsé, on allume la grille, et on chauffe sans dépasser le rouge sombre, pendant que l'acide carbonique continue à passer bulle à bulle. Dans ces conditions il distille des matières dont la majeure partie vient se condenser dans le tube à boules; au bout d'un certain temps la distillation s'arrête, les bulles gazeuses qui se dégagent deviennent plus rares, on arrête alors le courant d'acide carbonique et on le remplace par de l'oxygène qu'on fait passer, lui aussi, bulle à bulle. La combustion s'effectue, il sort d'abord de l'acide carbonique, puis de l'oxygène, et alors l'opération est terminée. On arrête le feu, on laisse refroidir dans l'oxygène, on retire la nacelle, qu'on enferme immédiatement dans son tube, et on la pèse. L'incinération ainsi effectuée est ordinairement complète et il ne reste pas de charbon dans la cendre obtenue.

Remarque. — Certaines substances doivent être carbonisées d'abord en vase clos parce qu'elles décrépitent quand on les chauffe : telles sont les graines des céréales; on commence donc par les chauffer au-dessous du rouge sombre dans un creuset fermé, puis on les pulvérise. Cette calcination préalable en

creuset fermé devra d'ailleurs être opérée toutes les fois qu'on voudra incinérer une quantité notable de matière, mais on devra s'astreindre rigoureusement à ne pas dépasser le rouge sombre.

Il convient aussi de se mettre en garde non seulement contre les entraînements que la méthode de M. Schlœsing évite presque totalement, mais encore contre les réactions possibles entre les matières contenues dans les cendres, et qui auraient pour résultat l'élimination d'une partie de ces matières; c'est ainsi que certaines cendres contiennent des phosphates acides qui décomposent partiellement les chlorures. Pour éviter cet inconvénient M. Nolte a conseillé d'ajouter , avant l'incinération, une solution à 5 p. 100 de carbonate de soude pur et bien exempt de chlorures, de manière à imprégner toute la masse : quand la matière est sèche, on procède à l'incinération.

ÉLÉMENTS CONTENUS DANS LES CENDRES

Les éléments que les cendres renferment sont à peu près toujours les mêmes; ils ne varient guère que par leurs proportions dans les différents végétaux ou dans les différentes parties d'un même végétal.

Toutefois, il convient de remarquer que les graines sont en général plus riches en acide phosphorique que les autres parties de la plante, et que certaines substances se rencontrent de préférence dans certaines familles végétales. C'es ainsi que l'alumine est un principe constituant essentiel des cendres des lycopodiacées et ne se trouve guère que là ; qu'on ne trouve le fluor que dans les tiges d'un petit nombre de graminées, et que cette famille est remarquable par la grande quantité de silice que contient la plante entière; que l'iode, le brome sont propres surtout à certaines plantes marines; quelques cendres renferment des traces de cuivre, d'acide titanique, etc., mais ce sont là des exceptions. La silice est presque toute à l'état libre, et la petite quantité qu'on en trouve sous la forme de silicate provient probablement de ce que pendant l'incinération la silice libre du végétal a réagi sur les sels alcalins ou alcalino-terreux.

Si on laisse de côté les matières rares : fluor, brome, iode, cuivre, titane, etc., les substances le plus habituellement contenues dans les cendres sont les alcalis, potasse et soude, la chaux, la magnésie, le sesquioxyde de fer, le protoxyde de manganèse, l'alumine, puis la silice, le chlore, les acides carbonique, sulfurique et phosphorique.

Le dosage des acides carbonique et sulfurique peut être fait sur un même échantillon : le premier en poids ou en volume par une des méthodes que nous avons décrites (p. 91) en attaquant la cendre par l'acide nitrique ; le second dans la liqueur claire obtenue, en lui ajoutant du chlorure de baryum.

Le chlore se dose comme d'habitude; la silice s'obtient par une attaque aux acides, suivie d'une évaporation à sec; l'acide phosphorique, à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. La chaux est dosée sous la forme d'oxalate et la magnésie sous celle de phosphate ammoniaco-magnésien sur un même échantillon.

Nous renvoyons, pour le détail de ces divers dosages, au traité si intéressant de M. Muntz (*Encyclopédie chimique*); nous indiquerons seulement, en raison de l'importance qu'elle présente, la détermination des alcalis.

DOSAGE DES ALCALIS DANS LES CENDRES

On épuise par l'eau bouillante un poids de cendres qui, suivant leur richesse, varie de 2 à 10 grammes. On précipite le liquide clair obtenu par de l'eau de baryte, et après séparation du précipité formé on élimine l'excès de baryte par le carbonate d'ammoniaque, et on se débarrasse des sels ammoniacaux formés en évaporant à sec. On reprend alors par l'acide nitrique, on évapore à sec, et on traite le résidu une seconde fois par l'acide nitrique dont on chasse l'excès par évaporation; enfin on reprend par l'eau, en séparant, si besoin est, le résidu insoluble qui aurait pu se former.

On obtient ainsi une liqueur qui peut renfermer de la chaux, de la magnésie, de la potasse, de la soude et du chlore, mais qui certainement ne contient plus ni acide sulfurique ni acide phosphorique. On la concentre de manière à réduire son volume à 4 ou 5 centimètres cubes, puis on précipite par l'acide perchlorique; on évapore à sec jusqu'à ce que l'excès de ce dernier commence à se décomposer, et l'on verse dans la capsule 1 à 2 centimètres cubes d'eau, puis 10 d'alcool à 95 degrés, préalablement saturé de perchlorate de potasse pur. On a soin d'écraser les cristaux de perchlorate formés pour bien imprégner toute la masse d'alcool; on décante le liquide sur un filtre sans pli et on recommence le lavage à l'alcool à deux ou trois reprises; on dissout ainsi complètement les perchlorates de chaux, de magnésie, de soude, comme on dissoudrait celui de baryte s'il s'en trouvait dans la liqueur. Mais, de crainte que cette dissolution n'ait pas été complète, on épuise encore le résidu avec 4 à 5 centimètres cubes d'eau qu'on évapore ensuite à sec au bain de sable, pour reprendre par l'alcool le produit solide que laisse l'évaporation. Après ces nombreux lavages, le perchlorate de potasse reste seul; on le dissout dans de l'eau bouillante qu'on verse sur le filtre où se sont effectuées les décantations précédentes, on évapore la liqueur à sec, après avoir préalablement lavé le filtre à plusieurs reprises à l'eau bouillante; on porte à 150 degrés environ pendant un quart d'heure et on pèse. Si la capsule a été tarée, on a immédiatement le poids de perchlorate, duquel on déduit celui de la potasse en multipliant par 0,3393.

Préparation de l'acide perchlorique. — On utilise pour l'opération précédente, non pas de l'acide perchlorique pur, mais un mélange de cet acide avec les acides nitrique et chlorhydrique, obtenu en décomposant le perchlorate d'ammoniaque avec de l'eau régale faible par le procédé Deville, de manière à éliminer complètement l'ammoniaque. Ce mélange agit comme de l'acide perchlorique pur, grâce à la fixité considérable de l'acide perchlorique, dont l'hydrate est l'un des plus stables que l'on connaisse, fixité qui permet de

chauffer assez pour faire disparaître complètement l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique.

Préparation du perchlorate d'ammoniaque. — Elle se fait en trois temps :

1° Préparation du chlorate de soude;
2° Transformation par la chaleur du chlorate en perchlorate;
3° Transformation du perchlorate de soude en perchlorate d'ammoniaque.

1° *Chlorate de soude.* — On l'obtient en grande quantité en saturant du carbonate de soude avec du chlore ; il se fait un mélange de chlorure et du chlorate qu'on sépare facilement, car :

	CHLORATE	CHLORURE
100 parties d'eau bouillante agissant sur un excès des deux sels à 122°, dissolvent	249,6	11,5
100 parties de la dissolution précédente refroidie à 20°, dissolvent	68,6	11,5

Donc, en refroidissant 100 parties d'une dissolution bouillante saturée des deux sels, elle dépose 181 parties de chlorate de soude et pas du tout de sel marin; la séparation est par suite des plus aisées.

2° *Perchlorate de soude.* — La transformation du chlorate de soude en perchlorate s'effectue comme celle du chlorate de potasse et avec plus de netteté, en ce sens que le dégagement d'oxygène devient presque nul quand la matière a pris la consistance pâteuse. La masse refroidie peut renfermer, avec le perchlorate, du sel marin et peut-être un peu de chlorate non transformé; on la reprend par le moins d'eau possible et l'on obtient une dissolution sirupeuse de perchlorate, tandis que la presque totalité du chlorate et du chlorure reste insoluble.

3° *Perchlorate d'ammoniaque.* — Cette dissolution de perchlorate de soude mêlée chaude avec de l'eau bouillante saturée de sel ammoniac laisse déposer par refroidissement de gros cristaux de perchlorate d'ammoniaque. Quant à l'eau mère, bouillie avec du carbonate de soude pour éliminer l'ammoniaque, elle ne contient plus d'autres sels que le chlorure, le chlorate et le perchlorate de soude, et peut être employée à dissoudre du perchlorate dans une nouvelle opération. Le perchlorate d'ammoniaque est purifié par une seconde cristallisation qui le débarrasse des petites quantités de sels de soude qu'il pourrait contenir, mais qui ne saurait éliminer la potasse s'il en renfermait; d'où la nécessité de partir d'un sel de soude bien exempt de cette matière.

Dans tous les cas, il est indispensable de vérifier la pureté du perchlorate d'ammoniaque ; en le décomposant par l'eau régale faible, puis évaporant à sec, il ne doit rester aucun résidu.

COMPOSITION DE QUELQUES CENDRES (Berthier).

	TIGES				GRAINES		POMMES DE TERRE	PLANTES MARINES (Alicante).
	Froment.	Canne à sucre.	Vigne.	Pin.	Blé.	Seigle.		
Potasse	3,40	22,00	»	»	»	»	»	»
Carbonate de potasse et de soude	»	»	16,40	»	»	»	42,43	2,00
Chlorure de potassium	2,90	»	2,20	»	»	»	4,00	(NaCl) 65,00
Sulfate de potasse	0,30	»	4,40	»	»	»	2,80	»
Phosphate de potasse	»	»	»	»	»	»	»	»
Silicate de potasse	»	»	»	»	»	»	»	»
Chaux	15,70	10,00	»	»	»	»	»	»
Carbonate de chaux	»	»	49,82	68,74	»	»	2,80	»
— de magnésie	»	»	3,85	»	»	»	»	»
Oxyde de fer	2,60	»	»	»	»	»	»	»
Phosphate de chaux	9,00	»	15,70	»	22,00	29,20	6,87	»
— de magnésie	»	»	»	»	28,00	»	2,50	»
— de fer	»	»	1,83	»	50,00	48,50	1,70	»
— de manganèse	»	»	»	»	(Ph. de pot.)	18,30	34,70	»
Silice	73,90	68,00	5,80	6,43	»	»	2,50	»
Acide phosphorique	1,20	»	»	»	»	»	»	»
Sulfate de chaux	»	»	»	»	»	»	»	30,00

CHAPITRE III

RECHERCHE DES MATIERES TOXIQUES DANS LES EMPOISONNEMENTS

Exhumation et autopsie. — La recherche des matières toxiques, après un décès qu'on suppose dû à un empoisonnement, comporte une exhumation ou une autopsie auxquelles il est indispensable qu'assiste le chimiste chargé des opérations analytiques, et d'ici quelques années cette habitude, constante dans les grands centres, se sera généralisée.

L'immense majorité des empoisonnements est produite par absorption d'un toxique par l'appareil digestif, mais la substance vénéneuse peut aussi avoir pénétré par les voies respiratoires, par les téguments externes et les muqueuses, enfin par introduction directe dans le système circulatoire.

Qu'on ait ou non des présomptions sur le mode d'intoxication, on devra enlever exactement les mêmes portions du cadavre et avec les mêmes précautions, et ceci pour deux raisons : d'abord, les présomptions peuvent être fausses; enfin les poisons s'éliminant ou se concentrant d'une certaine façon dans les organes, l'examen de viscères, en apparence non directement intéressés, peut fournir à l'analyse des indications précieuses, permettre de décider quelquefois, avec un certain degré de certitude, si l'intoxication a été lente ou rapide; dans le premier cas de reconnaître si elle peut être nettement distinguée d'une intoxication produite par certains médicaments qui sont des poisons de l'ordre de ceux qui peuvent servir à déterminer l'empoisonnement aigu.

Les parties du cadavre à conserver sont :

1° L'estomac, l'œsophage et son contenu;
2° L'intestin et son contenu;
3° Les reins, la vessie et l'urine;
4° Le foie et le sang;
5° Un poumon, ou une partie déterminée d'un poumon;
6° Le cerveau et la moelle épinière;
7° Une portion de muscle (cuisse, poitrine).

Chacune de ces portions doit être renfermée dans un bocal de verre neuf, et parfaitement nettoyé, sans addition d'aucune matière destinée à empêcher la putréfaction et qui deviendrait une cause d'incertitude à cause de sa pureté toujours suspecte. D'autre part, à supposer même que l'on ait affaire à des substances absolument pures, leur présence peut rendre plus difficile la recherche de certains poisons : c'est ainsi que l'alcool empêche la réaction si nette du phosphore dans l'appareil de Mitscherlich. Les bocaux sont fermés avec des bouchons maintenus par une ficelle, et on scelle cette dernière sur le bouchon même avec de la cire et un simple cachet, suffisant pour assurer la fermeture du vase, sans présenter les inconvénients d'un goudronnage complet du bouchon. Dans ce dernier cas, en effet, on ne saurait affirmer que, lors de l'ouverture, un peu de cire ne tombera pas à l'intérieur du flacon : or toutes les cires du commerce sont à base d'oxydes métalliques, et quelquefois arsenicales. Il vaut mieux, enfin, que le bouchon ne s'oppose pas absolument au dégagement des gaz produits par la putréfaction.

L'appareil digestif, la vessie ne seront séparés qu'après ligatures préalables effectuées aux endroits convenables. Dans le cas d'autopsie faite peu de temps après la mort, on devra recueillir à part les substances vomies, déjections, etc.; s'il s'agit d'une autopsie précédée d'exhumation, on prendra de la terre qui environne la bière tout autour d'elle et à différentes hauteurs ; quand l'exhumation est faite longtemps après la mort, et pour peu que le terrain où était placé le cercueil soit argileux, le cadavre est transformé en une masse savonneuse qui permet très difficilement la séparation des organes et l'opération devient des plus désagréables.

Les viscères une fois recueillis, il faut, si l'analyse n'en est pas immédiatement effectuée, les mettre à l'abri de la chaleur, afin de les préserver autant que possible de la putréfaction. A la Morgue, on les maintient à une température voisine de zéro, qui est suffisante ; en refroidissant davantage, on s'exposerait à congeler partiellement le contenu des bocaux et à les briser.

Recherche systématique des poisons. — Ces opérations préliminaires faites, on procède à la recherche des différents poisons; nous nous bornerons à celle des substances minérales.

Les principales matières toxiques dont on a relevé la présence dans les empoisonnements accidentels ou volontaires sont : le mercure, le cuivre, le plomb, le zinc, l'antimoine, le sodium (eau de Javel), parmi les métaux ; le phosphore, l'arsenic, parmi les métalloïdes; les acides minéraux, sulfurique, nitrique et chlorhydrique, le cyanogène et les cyanures; enfin, parmi les substances gazeuses, l'oxyde de carbone et l'acide sulfhydrique.

Nous adopterons l'ordre suivi dans la recherche de ces substances au Laboratoire toxicologique de Paris :

« Quand les renseignements (1) acquis par l'instruction ou l'autopsie nous ont fourni des indications probables sur la nature du poison à rechercher,

(1) *Documents sur les travaux du laboratoire de toxicologie*, par MM. Brouardel et Ogier.

nous essayons d'abord de vérifier ces indications; l'analyse est ensuite complétée selon les méthodes générales. En l'absence de toute indication préalable, voici la marche que nous suivons d'ordinaire :

« 1° On examine d'abord si le sang contient de l'oxyde de carbone.

« 2° On prélève un échantillon moyen, composé du quart environ de chaque viscère; sur cet échantillon on recherche le phosphore, l'acide cyanhydrique, divers composés volatils, les acides ou alcalis, puis enfin les métaux toxiques, le plomb, le mercure, l'antimoine et surtout l'arsenic.

« 3° On prélève ensuite un second échantillon moyen, comme le premier, pour la recherche des alcaloïdes.

« Lorsque les premiers essais ont donné un résultat positif, on recommence ces essais en opérant, s'il y a lieu, sur chaque viscère, isolément, de manière à vérifier les expériences précédentes et à déterminer, s'il se peut, la localisation du poison. On consacre à cette nouvelle série d'analyses le tiers ou le quart de ce qui reste; le surplus est conservé en vue de contre-expertise. »

I

RECHERCHE DE L'OXYDE DE CARBONE

La recherche qualitative se fait facilement au spectroscope, grâce à la remarque suivante :

Le sang dilué dans de l'eau, et placé entre la fente d'un spectroscope et une source lumineuse, donne un spectre d'absorption caractérisé par deux bandes placées au voisinage des raies D et E; sous l'influence du sulfhydrate d'ammoniaque, elles disparaissent et sont remplacées par une bande unique placée à peu près à égale distance des deux premières. Or, avec du sang oxycarboné on n'observe jamais, en présence du sulfhydrate d'ammoniaque, la réduction des deux bandes en une bande unique; voilà donc une réaction caractéristique qui, au point de vue qualitatif, ne laisse rien à désirer, mais jusqu'ici on n'a guère réussi à s'en servir pour le dosage.

Pour effectuer celui-ci il faut extraire les gaz du sang au moyen de la pompe d'Alvergniat et en faire l'analyse; on opère sur 100 centimètres cubes de sang et on achève l'extraction des gaz en introduisant dans le ballon une solution bouillie d'acide acétique cristallisable saturée de sel marin, puis chauffant à 50 degrés. On analyse 25 centimètres cubes des gaz recueillis en absorbant successivement l'acide carbonique par la potasse, l'oxygène par l'acide pyrogallique et la potasse, enfin l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux ammoniacal. On introduit ensuite la dissolution cuivreuse dans un tube entièrement plein de mercure, et on déplace l'oxyde de carbone en y introduisant un morceau de potasse solide; on constate que le gaz brûle avec une flamme bleue en donnant de l'acide carbonique.

II

RECHERCHE DES POISONS VOLATILS

PHOSPHORE

Les empoisonnements par le phosphore, à peu près inconnus avant 1850, sont devenus fréquents depuis l'emploi des allumettes chimiques et de la pâte phosphorée dite *mort aux rats;* leur nombre en est arrivé à surpasser celui des empoisonnements par l'arsenic.

Le phosphore est éminemment vénéneux, 15 à 30 centigrammes suffisent pour donner la mort à un adulte, il est donc très important de pouvoir en retrouver de très petites quantités mélangées à de grandes masses de matières organiques. Il faut, d'ailleurs, prouver la présence du phosphore libre ou au moins à un état d'oxydation inférieur à l'acide phosphorique : car la présence de celui-ci ou des phosphates qui se trouvent dans l'économie animale et dans presque toutes les substances alimentaires, n'indiquerait rien. La recherche du phosphore devra donc être entreprise aussi promptement que possible; on analysera les matières vomies, les excréments, l'urine du malade; après la mort on étudiera le contenu de l'estomac et celui de l'intestin, en examinant avec attention tous les replis que peuvent présenter ces organes.

ESSAIS PRÉLIMINAIRES. — **Procédé Scherer.** — On mélange les matières suspectes avec de l'eau distillée, de manière à obtenir une bouillie claire qu'on introduit dans un ballon; on le bouche imparfaitement et on suspend au bouchon, à l'aide d'un fil de platine, une bande de papier humide à l'acétate de plomb, à côté de laquelle on place un autre papier imprégné d'une dissolution d'azotate d'argent pur, puis on abandonne le tout pendant une douzaine d'heures à une température de 40 à 50 degrés. Si au bout de ce temps l'azotate d'argent n'a pas noirci, il y a de grandes chances pour n'avoir pas de phosphore; s'il a noirci alors que le papier à l'acétate de plomb est resté incolore, il y a au contraire de grandes probabilités pour que la liqueur en renferme ; si les deux papiers ont noirci ensemble, on ne peut rien conclure à cause de la présence évidente d'hydrogène sulfuré. On peut cependant essayer de dissoudre le papier au nitrate d'argent par l'eau régale et chercher à reconnaître dans la liqueur la présence d'acide phosphorique au moyen du molybdate d'ammoniaque.

MÉTHODES GÉNÉRALES. — Mais ces réactions sont peu sensibles, et ne dispensent en aucune façon de procédés plus parfaits. Deux surtout méritent confiance, ce sont : 1° le procédé de Mitscherlich, basé sur la phosphorescence; il est de beaucoup le plus sûr, mais il ne s'applique que quand les matières essayées contiennent encore du phosphore en nature; 2° la méthode de Dussart et Blondlot, applicable encore dans le cas où le phosphore est à l'état d'oxydes infé-

rieurs à l'acide phosphorique, et qui consiste à entraîner une partie du phosphore par un courant d'hydrogène et à observer la flamme de ce gaz au spectroscope.

Procédé de Mitscherlich. — Dans le ballon A (fig. 54), on introduit les matières suspectes après y avoir ajouté quelques gouttes d'acide sulfurique, surtout si elles contiennent des matières féculentes; puis on relie le ballon par le tube B qui doit avoir 2 à 3 centimètres de diamètre et 50 à 60 centimètres de long avec le réfrigérant *c* autour duquel on fait circuler un courant d'eau froide et dont l'extrémité inférieure se rend dans un petit flacon D. Enfin toute la partie de l'appareil autre que le ballon A est placée dans une chambre obscure de façon à se mettre complètement à l'abri de l'illumination produite par le foyer.

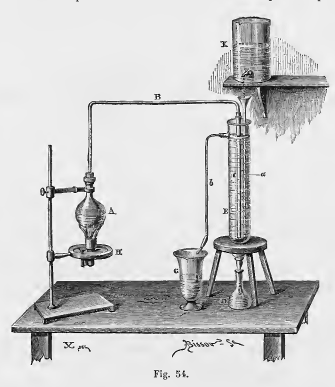


Fig. 54.

On fait alors bouillir doucement le contenu du ballon en prenant grand soin de ne pas laisser déborder le liquide; si la matière contient du phosphore, il apparaît dès les premiers instants de l'ébullition une lueur d'abord vacillante, qui se fixe bientôt d'une manière presque permanente et très nette, à l'endroit où le tube de dégagement pénètre dans l'eau du réfrigérant.

Avec 1 milligramme de phosphore dilué au $\frac{1}{200000}$, cette lueur peut persister pendant une demi-heure. Cependant, comme on pourrait craindre que

d'aussi petites quantités de phosphore ne soient oxydées par l'air de l'appareil, on fera bien, comme l'a conseillé Scherer, de commencer par remplir celui-ci d'acide carbonique et de distiller dans un courant de ce gaz obtenu facilement en mélangeant à la substance quelques morceaux de marbre bien pur. On ne commence à chauffer que lorsque l'acide sulfurique a mis en liberté une quantité suffisante d'acide carbonique; le phosphore vient se condenser dans le tube droit, et s'il est en quantité assez considérable on en trouve toujours des globules dans le vase D, cas auquel on les essaie en les dissolvant dans le sulfure de carbone, et en les transformant en acide phosphorique par l'acide nitrique. Si la quantité de phosphore est très petite, on n'en retrouve pas en nature, il faut alors essayer la liqueur et rechercher si elle luit dans l'obscurité, si elle précipite le nitrate d'argent en noir, l'azotate mercureux en noir, le bichlorure de mercure en blanc; on l'oxyde enfin par le chlore et on recherche l'acide phosphorique comme produit de l'oxydation.

On ne doit jamais négliger ces recherches dans le liquide distillé, car si le procédé est d'une sensibilité excessive, il ne donne plus absolument rien quand la matière suspecte contient certaines substances telles que l'alcool, l'éther, l'essence de térébenthine, l'ammoniaque, etc. Cette dernière est neutralisée par les acides; l'alcool et l'éther passent au début de la distillation et n'empêchent que momentanément la phosphorescence de se produire, mais il en est autrement pour l'essence de térébenthine : circonstance fâcheuse si l'on remarque qu'on administre souvent cette matière comme contre-poison du phosphore.

Si on a affaire à une grande quantité de matières organiques, il peut y avoir intérêt à extraire tout le phosphore qu'elles contiennent disséminé, en le recueillant au moyen de soufre. A cet effet on place la matière suspecte dans une cornue tubulée en l'additionnant de quelques morceaux de soufre; on fait bouillir le mélange pendant une demi-heure environ, et après refroidissement on enlève les morceaux de soufre qui contiennent tout le phosphore libre de la substance. S'il n'y a que peu de phosphore, le soufre est resté solide, mais il fume à l'air et se colore en noir par le nitrate d'argent, alors même qu'il ne contient que 1 à 2 centièmes de phosphore. En l'oxydant par l'acide nitrique on pourra d'ailleurs caractériser l'acide phosphorique dans la liqueur.

Procédé de Dussart et Blondlot. — On sait que le phospbore communique à la flamme de l'hydrogène une coloration verte qui, examinée au spectroscope, présente les raies caractéristiques du phosphore. C'est sur cette remarque qu'est fondée la méthode de Dussart et Blondlot.

On introduit les matières suspectes dans un appareil à hydrogène d'assez grandes dimensions, avec du zinc et de l'acide sulfurique; le phospbore où l'acide phosphoreux que peut renfermer la matière sont transformés en phosphure d'hydrogène, de sorte que si l'on fait barboter dans du nitrate d'argent le gaz qui se dégage, il se produira un précipité noir de phosphure d'argent. Si la matière organique n'était pas susceptible de dégager de l'hydrogène sulfuré et d'autres substances volatiles, qui précipitent aussi en noir le nitrate d'argent, on pourrait de cette façon non seulement conclure à la présence du phosphore, mais même le doser approximativement; mais il en est autrement et tout ce

dont on est sûr, c'est que si la substance organique contenait du phosphore ou de l'acide phosphoreux, il est concentré tout entier dans le précipité obtenu; on est ainsi débarrassé de toute la matière volumineuse qu'on avait à examiner, et dont la présence dans un appareil à hydrogène nécessite une surveillance spéciale, incompatible avec l'examen au spectroscope.

On introduit le précipité dans une sorte d'appareil de Marsh que représente la figure 55. Il se compose essentiellement d'un flacon A à 2 tubulures dans lequel on produit l'hydrogène; le gaz qui se dégage traverse un laveur L, contenant une solution concentrée de soude caustique, et les flacons A et L sont reliés par un tube de caoutchouc qu'on peut fermer avec une pince, et qui porte d'autre part un tube de dégagement terminé par un bec en platine C.

Par sa deuxième tubulure, A se rattache à un autre flacon B renversé au-dessus de lui et avec lequel il constitue un appareil continu dans le genre de

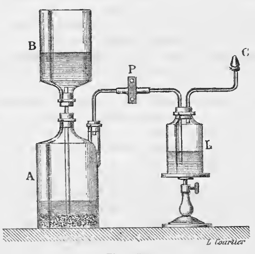


Fig. 55.

ceux de Rose ou de Deville. Si, quand le dégagement de gaz a commencé, on serre la pince P, le liquide de A remonte dans B, et le gaz s'accumule dans A pour s'en échapper dès qu'on desserrera la pince.

S'il y a du phosphore, la flamme de l'hydrogène sera colorée en vert émeraude et examinée au spectroscope, son spectre présentera trois raies vertes: l'une coïncidant avec la raie F de Frauenhofer, l'autre située entre E et F, la troisième plus faible placée entre D et E.

Le bec de platine est destiné à éviter la coloration jaune de la flamme qui se produirait à l'extrémité d'un tube de verre; le laveur à soude sert à arrêter l'hydrogène sulfuré qu'un peu de sulfure d'argent contenu dans la matière pourrait donner.

Cette méthode est très sensible, mais il ne faut pas oublier que les hypophosphites sont quelquefois employés en médecine et qu'ils donnent eux aussi la coloration verte de la flamme.

ACIDE CYANHYDRIQUE ET CYANURES

La recherche des composés du cyanogène se fait immédiatement après celle du phosphore; comme cette dernière, elle doit être faite peu de temps après la mort, l'acide cyanhydrique en solution étendue et mélangé de substances organiques étant éminemment instable, et d'ailleurs volatil. C'est pour cette raison que les divers organes, le sang, etc., sont enfermés dans des flacons bouchés. Les recherches devront porter sur l'estomac et son contenu, les premières portions de l'intestin grêle, le sang, le foie, le cerveau et les urines.

ESSAIS PRÉLIMINAIRES. — **Méthode de Schönbein.** — Il arrive quelquefois que, même au bout de deux à trois jours, les matières à essayer exhalent une odeur caractéristique d'amandes amères, odeur qui se retrouve dans le liquide distillé par l'appareil de Mitscherlich. Schönbein a indiqué une méthode extrêmement sensible, qui dans le cas où ces émanations se produisent, permet de le constater lors même que l'odorat n'apprendrait rien.

On introduit la liqueur suspecte dans un flacon à large ouverture, on acidule franchement par l'acide tartrique, puis on ferme le flacon avec un bouchon portant des papiers réactifs.

Ceux-ci sont obtenus en trempant du papier à filtre dans une solution alcoolique de gaïac à 5 p. 100, puis séchant. Au moment de s'en servir, on les mouille dans une solution de sulfate de cuivre à 2 p. 1000, et on suspend le papier encore humide au bouchon du flacon : il ne tarde pas à bleuir dans le cas de la présence de l'acide cyanhydrique, dont on peut ainsi déceler $\frac{1}{300000}$, mais il est indispensable d'aciduler préalablement la liqueur, l'ammoniaque faisant aussi virer au bleu le papier réactif.

ESSAIS DÉFINITIFS. — Quoique la réaction précédente soit très caractéristique, il convient de faire les essais suivants :

1° On neutralise la liqueur par un léger excès de potasse, puis on ajoute quelques gouttes d'un mélange de protosulfate et de persulfate de fer; le précipité qui se forme est redissous dans la quantité strictement nécessaire d'acide chlorhydrique étendu, qui laisse le bleu de Prusse insoluble. S'il n'y a que très peu d'acide cyanhydrique, on n'observe souvent qu'une coloration bleue ou verte, mais avec le temps les traces de bleu de Prusse formé se rassemblent en flocons au fond du vase. Cette réaction est la plus sensible de celles qu'on peut employer pour déceler des traces de cyanures; la seule précaution à prendre est de n'employer que les quantités de réactifs nécessaires, de manière à ne pas étendre inutilement la liqueur.

2° Une autre partie de la liqueur est neutralisée par de la potasse, additionnée de quelques gouttes d'une dissolution d'acide picrique, et chauffée vers 50 à 60 degrés. S'il y a de l'acide cyanhydrique, la liqueur prend une coloration rouge qui malheureusement peut aussi se produire sous l'influence d'autres matières.

3° On chauffe une petite quantité du produit distillé avec une ou deux gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque jaune dont on chasse d'ailleurs l'excès en faisant bouillir avec un peu d'acide chlorhydrique ; on filtre pour séparer le soufre qui a pu se produire, et dans la liqueur on ajoute une trace de perchlorure de fer qui, s'il y a de l'acide cyanhydrique, colore la liqueur en rouge intense. Si on agite le liquide avec de l'éther, celui-ci se colore aussi en rouge en dissolvant un peu du sulfocyanate produit. Cette réaction est au moins aussi sensible que la précédente.

4° On distille une portion du liquide avec du borax en poudre destiné à fixer l'acide chlorhydrique que la liqueur pourrait contenir. Le produit de la distillation, additionné de quelques gouttes d'acide nitrique et de nitrate d'argent, produit, s'il y a des cyanures, un précipité blanc soluble dans les alcalis. Après avoir été lavé, puis séché, il donne, lorsqu'on le calcine, un dégagement de cyanogène reconnaissable à son odeur.

Examen spectroscopique du sang. — Un des plus grands obstacles à la recherche de l'acide cyanhydrique est, nous l'avons dit, la rapidité avec laquelle les produits cyanés se détruisent; cependant, on a constaté que l'acide cyanhydrique peut former avec l'hémoglobine des combinaisons qui résistent pendant plusieurs jours à la décomposition. De sorte que si les essais précédents n'ont donné que des résultats négatifs, on doit encore examiner le sang au spectroscope; s'il est chargé d'acide cyanhydrique, il offre des bandes d'absorption plus larges et de couleur moins accusée qu'avec l'hémoglobine oxygénée; de plus, elles sont déplacées du côté du violet. La raie brillante qui, avec cette dernière, sépare les deux bandes, a perdu son éclat habituel.

Dosage du cyanogène. — On peut le faire avec une grande exactitude au moyen d'une liqueur titrée d'iode ; si l'on a à doser de l'acide cyanhydrique libre, on lui ajoute avec précaution une dissolution de potasse jusqu'à réaction alcaline, on neutralise ensuite l'alcali en excès par un peu d'acide carbonique. Le titrage, qui se fait au moyen d'une liqueur décime d'iode dissous dans l'iodure de potassium, ne présente rien de particulier.

III

RECHERCHE DES MATIÈRES MÉTALLIQUES

La distillation dans l'appareil de Mitscherlich a permis de séparer la recherche en deux parties; il reste maintenant à examiner le contenu du ballon qui renferme les poisons fixes ou peu volatils.

DESTRUCTION DES MATIÈRES ORGANIQUES

La première opération à faire, est de détruire la masse de matière organique au milieu de laquelle est noyé le poison. Ici la méthode la plus simple

à suivre, l'incinération, est inapplicable, deux des poisons minéraux les plus fréquents, l'arsenic et le mercure, étant volatils à la température à laquelle se fait cette opération; on sait que c'est précisément là un des arguments invoqués par les adversaires de la crémation.

Le nombre des méthodes proposées est considérable; quelques-unes, comme celle de Frésénius et Babo, servent pour la recherche de tous les poisons; d'autres, comme celle de Schneider et Fyfe, ont été imaginées plus spécialement pour la recherche de l'arsenic. Nous indiquerons seulement les principales.

1° Méthode de Frésénius et Babo, modifiée par M. J. Ogier. — Cette méthode, longtemps abandonnée, consiste à détruire la matière organique par l'emploi de l'acide chlorhydrique associé au chlorate de potasse. Les viscères sont mélangés avec de l'eau, broyés de manière à former une sorte de bouillie qu'on introduit dans un grand ballon M (3 à 4 litres) (fig. 56) avec un excès de chlorate de potasse (environ $\frac{1}{8}$ ou $\frac{1}{10}$ du poids de la matière organique traitée); puis le ballon est fermé par un bouchon rodé, portant : 1° un tube destiné à faire barboter à travers la matière un courant d'acide chlorhydrique, 2° un tube de sûreté, 3° un tube adducteur destiné à entraîner les gaz produits dans l'attaque. L'acide chlorhydrique parfaitement pur dont on se sert s'obtient en déplaçant ce gaz de sa dissolution au moyen d'acide sulfurique; l'opération se fait dans un grand ballon B contenant de l'acide chlorhydrique pur, et dans lequel on fait tomber goutte à goutte de l'acide sulfurique pur contenu dans une ampoule à robinet A.

Le gaz, à sa sortie du ballon, traverse un laveur L à acide chlorhydrique et se rend de là au ballon d'attaque. Comme il est nécessaire de pouvoir arrêter brusquement l'arrivée de l'acide chlorhydrique au contact de la matière organique, le tube qui l'amène porte, entre le laveur L et le ballon M, un robinet à trois voies R qui permet d'envoyer au moment voulu le gaz chlorhydrique dans un flacon plein d'eau.

Enfin, pour répondre au reproche fait au procédé de Frésénius et Babo, les gaz sortant du grand ballon vont barboter dans une éprouvette E pleine d'eau qui condense les traces de chlorure d'arsenic qui pourraient être entraînées.

Quant au fonctionnement de l'appareil, il est des plus simples : on commence par y faire passer l'acide chlorhydrique, qui réagit sur le chlorate de potasse au sein même de la matière à transformer, et il est possible de régler le courant de telle manière que le ballon reste incolore, accusant par cela même qu'il ne se perd pas de chlore. Au milieu de la masse se produisent parfois des explosions sourdes dues à la destruction de l'acide chloreux, mais jamais elles ne donnent lieu à des accidents. Dès que des vapeurs jaunes apparaissent dans le ballon, on arrête le courant d'acide chlorhydrique au moyen du robinet à trois voies et la réaction continue d'elle-même; si elle devenait trop violente, on introduirait de l'eau froide par le tube de sûreté ou bien on refroidirait l'extérieur du ballon à l'aide d'un courant d'eau.

Dans ces conditions la destruction des matières organiques est rapide : en une demi-heure on en transforme 1000 à 1500 grammes de manière à per-

mettre la recherche des matières métalliques sans qu'on ait à craindre aucune perte ou aucune introduction de matières toxiques étrangères. Mais, et c'est là un reproche à faire à la méthode, la destruction n'est pas complète, les matières grasses en particulier restent en grande partie inaltérées ou transformées en composés chlorés; toutefois la destruction est suffisante pour une recherche de l'ordre de celle qui nous occupe, la quantité de poison retenue par la matière grasse étant toujours extrêmement faible, comme des recherches directes l'ont prouvé.

Quand l'opération est terminée, on chasse l'excès de chlore par évapo-

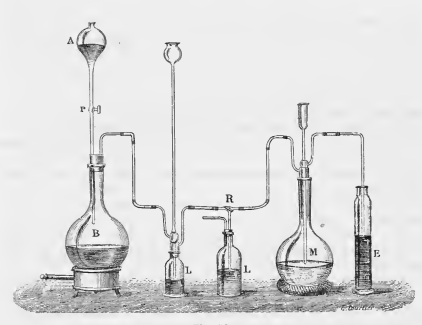


Fig. 56.

ration à l'air libre ou mieux par un courant d'acide carbonique que l'on dirige dans la liqueur, car le passage lent de ce gaz pendant 2 minutes produit plus d'effet qu'une évaporation de 1 heure au bain-marie. Enfin le liquide est filtré chaud et le filtre lavé à l'eau bouillante.

On peut employer, au lieu d'acide carbonique, un courant d'acide sulfureux gazeux qu'on obtient par exemple en versant goutte à goutte, à l'aide d'une ampoule à robinet, de l'acide sulfurique pur sur du bisulfite de soude également pur. L'emploi de ce gaz aura de plus l'avantage de ramener l'acide arsénique que pourrait contenir la liqueur à l'état d'acide arsénieux, plus facile à séparer ensuite; l'excès d'acide sulfureux est chassé par ébullition.

2° Méthode de Flandin et Danger (modifiée par M. Chapuis). — Ce procédé a été très diversement modifié depuis son origine. Flandin et Danger faisaient l'attaque par l'acide sulfurique dans une capsule de grandes dimen-

sions; de cette manière on avait une opération très difficile à conduire, à cause d'un boursouflement considérable qui oblige à ne chauffer qu'avec les plus grandes précautions; d'autre part, en opérant ainsi, on perdait toujours un peu d'arsenic à l'état de chlorure quand les matières organiques renfermaient du sel marin, ce qui est le cas général. Il serait possible d'éviter toute perte d'arsenic en opérant dans une cornue et recueillant le liquide distillé, mais la mousse devient tellement gênante qu'on est revenu au procédé à l'air libre; seulement pour empêcher la perte d'arsenic, on détruit les matières par un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique. Voici comment M. Chapuis conseille d'opérer.

On mélange 100 grammes de matière en menus morceaux avec 30 grammes d'acide azotique pur dans une capsule de 1 litre, on chauffe pendant 10 minutes, et on abandonne la masse à elle-même jusqu'au lendemain. On chauffe alors au bain de sable, avec précaution d'abord : car il se forme une mousse jaunâtre, peu abondante si la digestion à froid a été maintenue un temps suffisant, et on continue à chauffer jusqu'à commencement de carbonisation. Quand la masse commence à adhérer aux parois, sans cependant émettre des vapeurs blanches, on retire du feu et, après refroidissement, on ajoute 10 centimètres cubes d'acide azotique. Il se dégage presque aussitôt des torrents de vapeurs rutilantes, *mais sans la moindre projection;* on replace alors sur le feu et on attend que les vapeurs blanches aient complètement disparu. Le charbon poreux et friable ainsi obtenu sans perte d'arsenic est repris par 300 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu d'eau au sixième; le mélange amené à l'ébullition est filtré bouillant et le résidu lavé deux ou trois fois avec le même liquide bouillant, de manière à obtenir au maximum une centaine de centimètres cubes de liquide.

Ce procédé s'applique surtout, comme on a pu s'en apercevoir, à la recherche de l'arsenic.

3° Procédé de M. G. Pouchet. — Il consiste à chauffer entre 300 et 400 degrés les matières à détruire avec un mélange d'acide nitrique, d'acide sulfurique et de bisulfate de potasse en opérant comme il suit :

On mélange 100 à 150 grammes de matière dans une capsule de porcelaine, avec le quart de leur poids de bisulfate de potasse pur, et un poids d'acide nitrique fumant égal au leur; l'attaque d'abord violente ne tarde pas à s'arrêter, et il faut, pour la terminer, chauffer légèrement. On ajoute ensuite de l'acide sulfurique concentré et pur en grand excès, de manière à obtenir une dissolution complète, puis on chauffe à une température voisine du point d'ébullition de l'acide sulfurique. Dans ces conditions l'oxydation commencée par l'acide nitrique est rendue complète.

Cette opération doit être exécutée avec des précautions convenables en se mettant en garde contre la rupture possible de la capsule et, en tous cas, dans un tirage bien établi en raison des quantités considérables d'acide sulfurique anhydre, et d'acide sulfureux, qui se produisent. Si la disparition des dernières traces de matières organiques est un peu lente, on l'accélère en laissant refroidir, ajoutant un peu de nitre et recommençant à chauffer. On obtient finalement un liquide à peine coloré, qui se solidifie par le refroidissement; on

reprend par l'eau bouillante cette masse saline et par évaporation on réduit le volume de la liqueur à 500 centimètres cubes environ.

4° Méthode de Schneider et Fyfe. — C'est encore un procédé applicable surtout à l'arsenic, et qui permet d'isoler ce corps à l'état de chlorure.

On introduit la matière organique dans une grande cornue tubulée avec un grand excès de sel marin fondu, concassé en petits morceaux; on ajoute un récipient au col de la cornue et on chauffe en versant peu à peu de l'acide sulfurique par un tube à entonnoir qui traverse la tubulure.

Cette méthode, moins bonne que les précédentes, ne donne pas la totalité de l'arsenic; un peu de celui-ci peut rester dans la cornue à l'état de sulfure; à la température à laquelle on opère, l'acide sulfurique est partiellement décomposé en acide sulfureux et oxygène; le premier gaz se dissout dans l'eau du récipient en même temps que l'acide arsénieux.

5° Méthode de Wöhler. — Elle présente l'avantage d'opérer la transformation à basse température, c'est-à-dire dans des conditions où toute perte est impossible. On coupe la matière organique en petits morceaux si elle n'est pas déjà pâteuse, puis on la mélange dans un mortier avec du sable siliceux bien lavé. Elle est alors broyée et réduite en une pâte qu'on introduit dans un grand flacon, à travers lequel on fait passer, jusqu'à saturation, un courant de chlore préparé avec de l'acide chlorhydrique et du bioxyde de manganèse préalablement essayés, puis lavé en le faisant passer à travers une colonne d'eau d'un petit volume mais d'une grande hauteur; on peut d'ailleurs, pour aider la réaction, chauffer toute la masse au bain-marie à 50 degrés environ. Quand la matière est complètement saturée de gaz, coagulée et blanche, on ferme le flacon et on l'abandonne pendant 24 heures, temps après lequel il doit dégager une forte odeur de chlore; s'il en est ainsi, on élimine l'excès de ce gaz, on filtre la liqueur, et on lave le résidu à plusieurs reprises à l'eau bouillante.

On peut aussi faire précéder le traitement au chlore d'une attaque par une solution de potasse de concentration moyenne; on chauffe le mélange en n'ajoutant la potasse que peu à peu, de manière à obtenir une dissolution complète ou presque complète, on acidule ensuite faiblement avec de l'acide sulfurique étendu et on fait passer le courant de chlore.

Conclusion. — Quel que soit celui de ces procédés auquel on donne la préférence, on obtient toujours de cette manière une solution jaune, à laquelle on réunit l'eau contenue dans les flacons où se sont lavés les gaz dégagés, puis, dans la liqueur en partie neutralisée par l'ammoniaque, on fait passer pendant 10 à 12 heures un courant lent d'hydrogène sulfuré. L'antimoine, l'arsenic et tous métaux précipitables par ce gaz sont totalement séparés, et le précipité contient, avec eux, du soufre et des matières organiques. On le recueille sur un filtre après 24 heures de repos et on le divise en deux parties, dont l'une est employée à la recherche de l'arsenic et de l'antimoine, l'autre à celle des métaux toxiques. La liqueur filtrée est saturée de nouveau avec de l'acide sulfhydrique, puis abandonnée à elle-même afin de s'assurer qu'elle ne donnera pas un nouveau précipité.

ARSENIC ET ANTIMOINE

Une première moitié du précipité est traitée par l'ammoniaque, qui dissout les sulfures d'arsenic et d'antimoine, et la dissolution filtrée est évaporée au bain-marie. Elle donne un résidu de sulfures qu'on oxyde par l'acide nitrique, on évapore à sec pour chasser l'excès d'acide, enfin on chauffe le résidu à 150 degrés avec de l'acide sulfurique pur, pour être bien certain de n'avoir plus d'acide nitrique. Finalement on étend d'eau et on a une dissolution prête à être introduite dans l'appareil de Marsh.

Ces différentes opérations ont pour but de séparer ou d'oxyder les dernières traces de matières organiques; c'est qu'en effet une quantité, même très faible, de ces substances donnerait, dans l'appareil de Marsh, une mousse abondante qui, remplissant le flacon, sortirait par les tubes et mettrait l'instrument hors de service en perdant la matière soumise à l'analyse.

Dans la seconde moitié du précipité formé par l'hydrogène sulfuré on recherche les matières autres que l'arsenic et l'antimoine par les procédés de l'analyse minérale. Quand ensuite on a reconnu la présence d'un métal, on recommence les déterminations en choisissant comme matière première les viscères dans lesquels on sait que le poison découvert se localise de préférence.

Appareil de Marsh. — Le modèle de cet appareil employé au laboratorie de toxicologie est constitué essentiellement par un flacon d'un litre F (fig. 57)

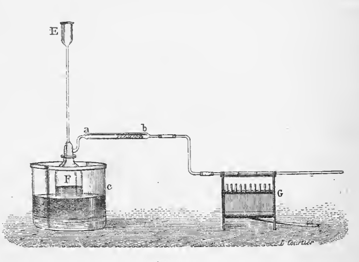


Fig. 57.

portant un bouchon rode muni d'un tube à entonnoir. Le tube abducteur est formé de 2 parties, ajustées par des rodages; la plus large *a b* contient d'abord un tampon de coton destiné à arrêter les gouttelettes liquides, puis plus loin du-

chlorure de calcium pur, fondu, bien exempt de poussière; enfin elle se relie à un tube étroit en verre dur dont une portion peut être chauffée au rouge sombre à l'aide d'une grille G à dix brûleurs sur laquelle il repose dans une rigole de toile d'amiante.

Pour faire une opération, on commence par introduire dans le flacon 100 grammes de zinc pur en grenailles, puis on le remplit à moitié d'eau distillée à laquelle on ajoute une trace de chlorure de platine, enfin on verse à l'aide du tube à entonnoir, et par petites portions, de l'acide sulfurique pur, de manière à éviter un trop grand échauffement du liquide et la production d'hydrogène sulfuré; le flacon est d'ailleurs plongé dans un grand seau plein d'eau, de manière à le refroidir au besoin. Quand l'appareil est bien purgé d'air, on chauffe la grille en maintenant le dégagement d'hydrogène au moyen de petites quantités d'acide sulfurique, ajoutées de temps en temps (on se sert alors d'acide étendu de 7 fois son volume d'eau et refroidi).

On vérifie que les réactifs sont bien exempts d'arsenic et d'antimoine, en faisant fonctionner l'appareil à blanc pendant 1 ou 2 heures; la flamme de l'hydrogène qui se dégage ne doit pas donner le moindre dépôt. D'autre part les réactifs employés depuis le début des recherches, zinc, acide sulfurique, chlorate de potasse, acide nitrique, ammoniaque, acide chlorhydrique, bioxyde de manganèse, doivent avoir été essayés à l'avance avec un appareil monté dans les mêmes conditions. Pour cet essai, opéré sur 30 grammes de matière au moins, le chlorate a été préalablement calciné et transformé en chlorure, les azotates et la potasse changés en sulfates, et toutes les substances reconnues arsenicales sont rejetées ou purifiées, le zinc en particulier; on le débarrasse des traces d'arsenic qu'il peut contenir en le fondant à plusieurs reprises avec du nitre; on obtient un culot et une scorie qui, déjà après la première opération, contient la presque totalité de l'arsenic à l'état d'arséniate de potasse.

Quand on a constaté que l'appareil ne donne pas d'anneau métallique, on introduit la solution suspecte par le tube à entonnoir en ayant soin de ne pas entraîner d'air à l'intérieur du flacon; on doit verser la liqueur très lentement, si l'on veut que la presque totalité de l'arsenic se dépose dans l'anneau. A cet effet la liqueur est diluée avec de l'eau, et son introduction dure quelquefois de 12 à 24 heures consécutives. Si au bout d'une heure de fonctionnement il n'y a pas d'anneau visible, on admet qu'il n'y a pas d'arsenic.

Dosage de l'arsenic. — L'opération une fois terminée, on laisse refroidir, et on coupe la partie totale qui contient l'anneau, puis on la pèse au $\frac{1}{10}$ de milligramme, on dissout l'anneau dans l'acide nitrique, et on pèse de nouveau le tube lavé et sec; on a l'arsenic par différence, si l'anneau est constitué par de l'arsenic. Mais comme les solutions d'antimoine donnent aussi un anneau métallique, que les préparations d'antimoine, l'émétique en particulier, sont fréquemment utilisées en médecine, et en présence des symptômes d'empoisonnement peuvent avoir été administrées au malade, il importe d'examiner avec le plus grand soin l'anneau et la dissolution nitrique, pour savoir si l'on est en présence d'antimoine ou d'arsenic; une partie de cette dissolution peut

d'ailleurs être convertie de nouveau en anneaux sur lesquels on fera les essais suivants :

Caractères distinctifs de l'antimoine et de l'arsenic. — 1° L'anneau d'arsenic présente l'aspect d'une couche mince d'un brun métallique à nuance fauve quand il est mince; celui d'antimoine est noir velouté.

2° Les bords de l'anneau d'antimoine ont l'aspect fondu, ce qui n'a pas lieu avec celui d'arsenic.

3° L'anneau arsenical se produit d'un côté seulement de la partie chauffée; celui d'antimoine, moins volatil, se fait souvent de part et d'autre. L'anneau d'antimoine est bien homogène, celui d'arsenic se compose souvent de 2 parties l'une mate et blanche, l'autre plus brillante.

4° L'anneau d'arsenic chauffé dans un gaz inerte se déplace facilement sans fondre et quand il atteint l'extrémité du tube, l'arsenic s'oxyde avec une odeur alliacée caractéristique; chauffé dans un courant d'air il s'oxyde en donnant un anneau blanc formé d'octaèdres ou de tétraèdres réguliers faciles à distinguer à la loupe ou au microscope. L'antimoine au contraire se volatilise difficilement, il fond avant de se volatiliser en petits globules facilement observables, et il s'oxyde sans dégager d'odeur, en donnant un produit amorphe.

5° L'anneau d'arsenic est soluble dans l'hypochlorite de soude ; celui d'antimoine ne l'est pas, si l'hypochlorite est exempt de chlore, on doit donc préparer soi-même l'hypochlorite alcalin en précipitant une dissolution limpide d'hypochlorite de chaux par du carbonate de soude.

6° L'anneau d'antimoine est soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque et l'on obtient par évaporation un dépôt orangé de sulfure, soluble dans l'acide chlorhydrique. L'anneau d'arsenic se dissout bien plus difficilement dans le même réactif, et donne en tous cas, par évaporation, un résidu jaune de sulfure, insoluble dans l'acid[illegible]hlorhydrique.

7° Si l'on ch[illegible]lacer l'anneau dans un courant d'hydrogène sulfuré, le métal se tra[illegible]uleur caractéristique, jaune avec l'arsenic, orangé ou n[illegible]

8° Si l'o[illegible] de densité 1,3, l'arsenic est transform[illegible]e par l'azotate d'argent ammoniacal; l'antim[illegible]précipite pas dans ces conditions.

9° Si l'on dissout [illegible]cide plus concentré, l'oxydation va plus loin et transforme l'arsenic en acide arsénique; si alors, après avoir évaporé à sec à basse température, on ajoute une goutte de nitrate d'argent ammoniacal, et qu'on évapore de nouveau à sec, on aura, dans le cas de la présence de l'arsenic, un précipité rouge brique d'arséniate d'argent, soluble dans les acides et dans l'ammoniaque. Avec l'antimoine rien d'analogue.

10° Le sulfure d'arsenic produit comme nous l'avons indiqué, est soluble dans le carbonate d'ammoniaque ; celui d'antimoine ne l'est pas.

11° En écrasant la flamme de l'appareil de Marsh avec une soucoupe froide, on obtient une tache et, si dans les recherches primitives on a écarté rigoureusement ce mode de détermination, c'est qu'il a l'inconvénient de perdre une quantité inconnue du poison. Après avoir pesé l'anneau formé, il n'y a plus

d'inconvénient à produire de semblables dépôts : une tache d'arsenic soumise aux vapeurs d'iode devient blanche, puis jaunâtre, puis brune; si on la chauffe alors, elle disparaît, et de l'hydrogène sulfuré versé sur la place qu'elle occupait, y produit une tache jaune soluble dans l'ammoniaque.

Une tache d'antimoine aurait donné avec l'iode une coloration brune, puis orangée; l'hydrogène sulfuré une couleur orangée, insoluble dans l'ammoniaque.

12° Le dépôt d'antimoine dissous dans l'acide chlorhydrique concentré, puis étendu d'eau, donne un précipité blanc d'oxychlorure, soluble dans l'acide tartrique, d'où on peut reprécipiter le métal par l'hydrogène sulfuré avec la couleur caractéristique du sulfure.

13° Si l'on a beaucoup de précipité de sulfure, on peut en dissoudre une partie dans l'eau régale, et traiter la dissolution par l'acide sulfureux, qui réduit l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux; on concentre la liqueur et on la chauffe après y avoir plongé une lame de cuivre bien décapée. Dans ces conditions l'arsenic et l'antimoine réduits couvrent la lame d'un enduit gris de fer qui se détache facilement quand on la chauffe avec de l'ammoniaque. Il est alors facile de reconnaître si l'on a affaire à de l'arsenic, à de l'antimoine ou à un mélange de ces deux corps. Dans ce dernier cas on effectue la séparation en chauffant avec précaution la matière au milieu d'un courant très lent d'hydrogène; l'arsenic seul se sublime.

Taches autres que celles d'arsenic et d'antimoine. — 1° *Taches de zinc.* — Nous avons dit quelles précautions il convient de prendre pour obtenir dans l'appareil de Marsh un dégagement régulier d'hydrogène. C'est qu'en effet un dégagement un peu tumultueux pourrait entraîner des traces de sel de zinc à travers l'appareil destiné à arrêter les gouttelettes et jusque dans la partie chaude du tube; dans ce cas, il pourrait se former un anneau gris dû seulement au zinc, mais il n'y a aucune erreur possible, ce dépôt n'ayant aucun des caractères de ceux d'arsenic ou d'antimoine.

2° *Taches charbonneuses.* — Celles-ci sont encore plus rares que les précédentes; cependant si malgré toutes les précautions prises, un peu de matière organique avait échappé à l'oxydation et se trouvait introduite dans l'appareil, on pourrait observer la formation de taches brunes ou noirâtres, quelquefois brillantes, et constituées par du charbon. Cet anneau n'a aucun des caractères de l'arsenic ou de l'antimoine : il disparaît sans résidu quand on le chauffe dans un courant d'air.

Recherche spéciale de l'arsenic. — L'arsenic est un des poisons les plus fréquents, et parfois un examen préalable suffit immédiatement pour reconnaître ce toxique.

L'empoisonnement par l'arsenic est en effet presque toujours dû à l'ingestion d'acide arsénieux mélangé avec les aliments et presque toujours en quantité très notable; comme cet acide est peu soluble, que sa couleur blanche tranche très bien sur celle des autres matières contenues dans l'estomac, que d'autre part il est lourd, on peut très souvent le retrouver en nature et l'isoler.

On doit donc examiner avec grand soin tous les replis de la muqueuse de l'estomac et des intestins, et y rechercher des grains blancs et durs, quelquefois translucides, qu'on enlèvera avec des pinces; on procède à la même recherche dans les aliments ou les matières vomies placées dans des capsules de verre ou de porcelaine neuves, en s'aidant au besoin d'une loupe pour les examiner.

Tous les grains blancs recueillis sont mis en suspension dans de l'alcool qu'on décante rapidement de manière à séparer la majeure partie des matières organiques: on arrive ainsi parfois à isoler une certaine quantité de poudre d'acide arsénieux; dans ce cas on la lave pour éliminer complètement la matière organique, on la sèche et on la pèse, puis on lui fait ensuite subir quelques-unes des opérations suivantes :

1° On en chauffe une partie en tube ouvert, de manière à former un anneau d'acide arsénieux cristallisé dont la forme est examinée à la loupe. L'anneau se déplace facilement;

2° Chauffée dans un tube bouché avec du charbon ou du cyanure de potassium fondu elle donne un anneau d'arsenic;

3° Chauffée dans un tube bouché avec un peu d'acétate de potasse fondu elle dégage l'odeur repoussante qui caractérise l'oxyde de cacodyle;

4° Projetée sur un morceau de charbon rouge elle répand un odeur d'ail caractéristique;

5° Dissous dans l'acide chlorhydrique bouillant, l'acide arsénieux est réduit par le protochlorure d'étain en donnant un dépôt brun volumineux; cette réaction très sensible permet de retrouver 1 milligramme d'arsenic dans 500 grammes de liqueur;

6° Enfin ou peut essayer sur les grains recueillis et dissous dans l'acide nitrique toutes les réactions que nous avons indiquées plus haut pour l'examen des taches, particulièrement la formation du sulfure d'arsenic, de l'arsénite et de l'arséniate d'argent, etc. On peut aussi dissoudre une parcelle de matière blanche dans l'eau, ajouter une goutte d'acide chlorhydrique, évaporer à sec dans une capsule de porcelaine, verser quelques gouttes d'ammoniaque, et enfin reprendre le résidu par l'eau; la liqueur obtenue donne avec le sulfate de cuivre, dans le cas de l'arsenic, un précipité vert d'arséniate; c'est là encore une réaction très sensible qui permet de déceler 1 milligramme d'acide arsénieux dans 250 centimètres cubes de liqueur.

Recherche de l'arsenic longtemps après la mort. — Quand la mort remonte à un certain temps on ne peut pas songer à une séparation des organes, et force est d'opérer sur la totalité des matières molles qui subsistent. On les traite dans une grande capsule par de l'acide nitrique pur et concentré de manière à détruire la matière organique, et à obtenir un mélange pâteux homogène, puis on neutralise par de la potasse ou du carbonate de potasse et on ajoute un peu de nitre finement pulvérisé, en quantité suffisante pour oxyder la matière, mais en évitant un excès de ce sel dont la présence gênerait les recherches ultérieures. Pour apprécier la quantité de nitre qu'il convient d'employer, on fait un essai préalable sur une petite quantité pesée de la matière mêlée avec un poids connu de nitre; on projette le mélange dans un

creuset de terre chauffé au rouge vif, les matières organiques sont brûlées, si la quantité de nitre est suffisante ou en excès, dans le cas contraire il reste du charbon qui colore la masse en noir; dans le premier cas on recommence l'essai avec moins de salpêtre, dans le second au contraire on en augmente la quantité. A la suite de ces essais on ajoute une proportion convenable de salpêtre, on fait déflagrer toute la masse en l'introduisant par petites portions dans un creuset de terre porté au rouge, et on détruit ainsi les matières organiques, pendant que l'arsenic passe à l'état d'arséniate de potasse.

La masse fondue est reprise par une quantité d'eau bouillante aussi petite que possible, et on verse la liqueur obtenue dans une capsule de porcelaine, où on la traite peu à peu par un faible excès d'acide sulfurique concentré et pur; on chauffe doucement en agitant sans cesse, de manière à chasser la totalité des composés nitrés mis en liberté par l'acide sulfurique. Après refroidissement on agite la matière avec un peu d'eau froide, et l'on sépare, par décantation, la solution du dépôt considérable de sulfate de potasse formé; on lave celui-ci plusieurs fois avec de l'eau froide, on ajoute les eaux de lavage à la solution primitive, et l'on traite le liquide comme on l'a dit plus haut par l'hydrogène sulfuré.

Remarque.—Dans le cas d'une exhumation, il ne faut pas oublier que certains terrains sont arsenicaux : il faudra donc rechercher l'arsenic dans les échantillons de terre prélevés comme nous l'avons dit, et on ne pourra conclure à une introduction criminelle de l'arsenic que si le traitement de ces échantillons dans l'appareil de Marsh ne donne qu'un résultat négatif.

MERCURE

On le recherche dans les urines, les matières fécales et la salive, si l'empoisonnement n'a pas déterminé la mort; au cas contraire, on examine les parois de l'appareil digestif, la bile, le pancréas, le sang et surtout le foie, dans lequel ce métal se retrouve pendant longtemps.

Pour la destruction de ces organes, on doit rejeter l'emploi des méthodes qui exigent une déflagration, certains composés de mercure comme le biiodure, le cyanure, étant très volatils; le procédé au chlorate de potasse et à l'acide chlorhydrique réussit très bien.

Une fois la destruction des matières organiques effectuée, on traite la liqueur obtenue par l'hydrogène sulfuré; s'il y a du mercure, il se forme un précipité d'abord blanc, puis jaune et enfin noir, de sulfure de mercure; 5 centigrammes de bichlorure de mercure donnent dans ces conditions un précipité sensible. Le sulfure obtenu est insoluble dans l'ammoniaque, le carbonate d'ammoniaque et l'acide nitrique; mais il se dissout dans l'eau régale, de sorte qu'avant d'essayer l'action de l'acide nitrique, il faut par un lavage convenable se débarrasser avec le plus grand soin de toute trace de chlorures. Le sulfure est finalement dissous dans l'eau régale, la dissolution filtrée est évaporée à sec au bain-marie, puis le résidu est repris par un peu d'eau aiguisée d'acide chlorhydrique.

La solution est alors soumise aux épreuves suivantes :

1° On ajoute une goutte de chlorure stanneux à une petite partie du liquide : on forme un précipité d'abord blanc, qui ne tarde pas à devenir gris, et qui est formé de mercure métallique. On rassemble après dépôt la poussière grise séparée, et on la fait bouillir avec un peu d'acide chlorhydrique concentré qui, sans attaquer le mercure, le dépouille des impuretés qui empêchent la réunion des globules très petits. On peut ainsi facilement obtenir une goutte unique dont l'aspect est caractéristique ; cette réaction permet, d'après Schneider, de reconnaître $\frac{1}{50\ 000}$ de mercure.

2° Dans une autre portion du liquide qui doit être acide, sans l'être trop, on plonge une petite lame de cuivre ; s'il y a du mercure, elle s'amalgame très vite et devient d'abord grisâtre, puis blanc brillant quand on la frotte. Introduite dans un tube bouché et chauffée, la lame reprend sa couleur rouge primitive pendant que le mercure se condense en gouttelettes sur les parois froides. Si alors on introduit au fond du tube un petit morceau d'iode et qu'en chauffant doucement on le volatilise, il se forme de l'iodure de mercure bien reconnaissable aux couleurs, rouge à froid et jaune à chaud, qu'il est susceptible de présenter.

3° *Pile de Smithson.* — Elle se compose d'une petite lame d'or enroulee en spirale autour d'une lame plus épaisse d'étain ou mieux de fer. On plonge le petit appareil ainsi constitué dans la liqueur suspecte, soit celle qui résulte du traitement à l'acide chlorhydrique et au chlorate de potasse, soit celle qui provient de la dissolution des sulfures ; s'il y a du mercure, la lame blanchit au bout de quelques heures ; avec l'étain, la teinte blanche peut être due à ce métal, comme l'a indiqué Orfila : aussi vaut-il mieux employer le fer.

Dans tous les cas, il faut isoler le mercure ainsi déposé. A cet effet, on introduit la lame d'or dans un tube de verre terminé par une pointe capillaire, on ferme l'extrémité large à la lampe, puis on chauffe la lame d'or. Le mercure volatilisé va se condenser dans le tube capillaire en gouttelettes ou en colonne continue, qui se déplacent facilement sous l'influence de la chaleur et qu'on peut observer à la loupe. On peut d'ailleurs opérer avec ce mercure telles réactions qu'on voudra, par exemple former de l'iodure dont les changements de couleur sont si nets.

Mais cet appareil ne peut convenir pour découvrir des quantités très faibles de mercure, et il ne permet jamais qu'un dosage très imparfait de ce métal, la précipitation devenant très vite nulle, quand la lame d'or est blanchie.

4° *Électrolyse.* — Elle fournit le meilleur procédé pour isoler et doser le mercure ; on réussit toujours à décomposer le liquide non précipité par l'hydrogène sulfuré au moyen d'un courant faible, en prenant comme électrode négative des fils d'or avec lesquels le mercure s'amalgame.

L'appareil utilisé au Laboratoire de toxicologie est une modification de celui de M. Riche. Le liquide à électrolyser est contenu dans une grande capsule de platine, en communication avec le pôle positif d'une pile faible ; l'électrode

négative est constituée par des fils d'or disposés autour d'un point central dans un plan horizontal. On arrive donc ici encore à isoler le mercure en nature, et on achève de le caractériser en le transformant en biiodure.

Les composés mercuriels faisant partie d'un certain nombre de médicaments, et des empoisonnements pouvant se produire par suite de la présence simultanée dans l'estomac de sels de mercure peu vénéneux, et d'autres substances susceptibles de réagir sur eux, on doit toujours rechercher la nature des matières qui accompagnent le mercure; on sait en effet que le calomel administré en même temps que du sel marin peut amener des accidents, en raison de la formation de chlorure mercurique; de la même manière, l'eau distillée d'amandes amères, l'eau de laurier-cerise peuvent engendrer du cyanure de mercure, etc., etc.

PLOMB

L'empoisonnement par le plomb est rarement aigu, mais le plus souvent chronique. Ce métal est en effet l'un des plus employés dans l'industrie, et trop souvent il sert à la confection d'ustensiles appelés par leur nature à être mis en contact avec les substances alimentaires.

On fait en plomb des réservoirs ou des tuyaux destinés à contenir des eaux potables; on l'a introduit en quantité plus ou moins considérable dans les mesures dites en étain; on le substitue partiellement à l'étain dans les étamages; on en a trouvé dans la soudure ou l'étamage des boîtes de conserves; la couverte de certaines poteries communes, d'origine allemande, est à base de plomb, à tel point qu'il a fallu prescrire un mode d'essai de ces poteries. Nous ne pouvons passer sous silence les nombreuses préparations de plomb utilisées en peinture, avec lesquelles beaucoup d'ouvriers sont constamment en contact et qui produisent fréquemment chez eux l'intoxication saturnine.

La recherche du plomb doit être faite dans les os, les reins, le foie, le cerveau, la moelle et les muscles; il est inutile de s'occuper du sang, dans lequel le plomb ne passe pas. Les organes sont attaqués par la méthode de M. Ogier, la liqueur filtrée bouillante, et le résidu lavé à l'eau bouillante chargée d'acide chlorhydrique; de cette manière on entraîne tout le chlorure de plomb qui cristallise souvent par refroidissement. On le sépare de la liqueur dans laquelle on précipite le plomb par l'hydrogène sulfuré, après l'avoir neutralisée en partie si elle était trop fortement acide, enfin le sulfure précipité est filtré, lavé, puis redissous dans l'acide chlorhydrique et la dissolution est soumise aux épreuves suivantes :

1° On ajoute à quelques gouttes de la liqueur une solution étendue de chromate de potasse, qui donne un précipité jaune de chromate de plomb insoluble dans l'acide azotique étendu, soluble dans les alcalis;

2° La liqueur précipite par l'acide sulfurique, en donnant du sulfate de plomb blanc soluble dans l'acide chlorhydrique concentré;

3° Après avoir été presque neutralisée par l'ammoniaque, elle donne avec l'iodure de potassium un précipité jaune caractéristique d'iodure de plomb.

4° Enfin, il est bon d'isoler du plomb métallique. A cet effet, on plonge dans

la dissolution une lame de zinc bien exempt de plomb, et on l'y laisse tant que la liqueur essayée à l'iodure de potassium donne un précipité jaune. On obtient ainsi une sorte d'éponge métallique qu'on lave à plusieurs reprises à l'eau distillée chaude, qu'on écrase sous l'eau entre les doigts, qu'on sèche et qu'on fond enfin en un globule qui doit être conservé comme pièce à conviction, et qui laisse une trace grisâtre sur le papier.

Eau plombifère. — On évapore 10 litres d'eau qu'on réduit d'abord à 200 centimètres cubes en présence de quelques gouttes d'acide nitrique, puis on évapore à sec et on reprend le résidu par l'acide nitrique concentré, qui seul ou additionné de nitrate d'ammoniaque détruit les matières organiques. Le résidu contient tout le plomb à l'état d'azotate ou de sulfate; on le reprend par l'acide nitrique très étendu, et dans la liqueur on recherche le plomb par les réactions indiquées plus haut. Le résidu insoluble traité par la soude et calciné dans de la porcelaine fournira un globule de plomb s'il contenait du sulfate de plomb.

Vins chargés de plomb. — Si le vin contient une quantité notable de plomb, on le décolore par le noir animal et on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, puis on lave le précipité et on le redissout dans l'acide nitrique. Si, comme c'est le cas le plus habituel, il ne renferme que peu de plomb, on le réduit par l'évaporation au quart de son volume, on lui ajoute par litre 10 centimètres cubes d'acide nitrique et 20 à 30 grammes de nitrate d'ammoniaque, on évapore à sec et on calcine le résidu dans un creuset de porcelaine, de manière à détruire les matières organiques. On recherche ensuite le plomb dans le produit calciné par les procédés ordinaires.

CUIVRE

La destruction des viscères, etc., se fait encore par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique et l'on traite la liqueur obtenue par un courant d'hydrogène sulfuré; le sulfure se forme plus rapidement que pour l'arsenic et l'antimoine, mais il s'oxyde facilement à l'air, et on doit le laver avec de l'eau chargée d'acide sulfhydrique. On étend d'eau le liquide filtré pour constater qu'il ne se forme alors aucun précipité, puis le sulfure est redissous dans l'acide nitrique. On essaie alors sur la liqueur obtenue les réactions des sels de cuivre, en particulier l'action de l'ammoniaque, et surtout celle d'une lame de fer ou de zinc, qui permet de déceler $\frac{1}{15\,000}$ de cuivre et de l'isoler en nature, ce qui est toujours désirable dans une expertise médico-légale. On s'assure enfin que le liquide cuivrique communique à la flamme de l'alcool une teinte vert bleuâtre, caractérisée d'ailleurs par des raies très nettes au spectroscope.

Un autre procédé qui convient surtout pour rechercher le cuivre dans les aliments, médicaments, etc., consiste à épuiser la matière suspecte par de l'eau aiguisée d'acide acétique, et à plonger pendant quelques heures dans ce liquide un fil de fer poli et bien décapé sur lequel le cuivre ne tarde pas à se déposer.

On peut aussi enrouler un fil de platine autour d'un fil de fer, les deux métaux se touchant par la partie supérieure, et plonger le système ainsi constitué dans la liqueur; le cuivre se dépose sur le platine et l'on peut ensuite ou le dissoudre pour caractériser le cuivre dans la liqueur, ou bien l'exposer aux vapeurs de brome et d'acide bromhydrique qui, s'il y a du cuivre, communiquent au fil une coloration violette : cette réaction est sensible et permet de reconnaître $\frac{1}{1\,000\,000}$ de cuivre dans la dissolution.

Dans tous les cas il convient d'évaluer autant que possible la quantité de cuivre retrouvée et de doser ce métaldans le terrain qui entourait la bière, si on est en présence d'une exhumation. Le dosage se fait par l'un des procédés ordinaires : la précipitation à l'état de sulfure, l'électrolyse, etc.

La présence d'une très faible quantité de cuivre n'implique pas nécessairement un empoisonnement, le foie et la rate de beaucoup d'animaux (crabe, escargot, etc.), et quantité de végétaux, contenant normalement de petites quantités de ce métal.

ZINC

Le sulfate de zinc a été souvent employé dans une intention criminelle, parfois aussi il a été par inadvertance administré à des malades en place de sulfate de magnésie à la dose énorme de 40 grammes, qui d'ailleurs provoque rapidement des vomissements. Le zinc ne peut être précipité par l'hydrogène sulfuré dans la liqueur qui provient de l'attaque des matières organiques par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique; on la neutralise donc par un léger excès de carbonate de soude et on chauffe : il se précipite de l'hydrocarbonate de zinc qu'on sépare sur un filtre qu'on lave bien et qu'on redissout dans l'acide acétique, d'où il est alors possible de le précipiter à l'état de sulfure dont la couleur blanche est caractéristique.

IV

RECHERCHE DES ACIDES

Nous nous occuperons seulement ici des acides sulfurique, azotique et chlorhydrique dont l'emploi est assez fréquent dans les empoisonnements, en raison de la facilité avec laquelle on se les procure. Ces acides ne sont d'ailleurs des poisons que quand on les fait agir sur l'économie à l'état concentré, et alors les symptômes qui ont accompagné la mort, l'état de la bouche, de l'œsophage et de l'estomac fournissent des renseignements immédiats.

La mort ne survenant souvent que quelques heures après que l'acide a été ingéré, on n'est pas toujours sûr de les retrouver à l'autopsie à l'état de liberté, à cause de la rapidité avec laquelle ils perforent les membranes en se neutralisant aux dépens des liquides alcalins de l'économie; d'autre part, comme ils sont

rapidement éliminés par les urines, l'analyse de celles-ci doit être faite, mais il ne faut pas oublier qu'on y rencontre souvent, et en quantité notable, des sulfates, des chlorures, des azotates et que certains de ces sels sont des médicaments. On examine avec grand soin, si on peut se les procurer, les matières expectorées ou vomies au moment de l'empoisonnement.

Dans tous les cas la première chose à faire est de constater que les matières à analyser sont fortement acides, et on pourrait se dispenser de faire l'analyse si ce caractère manquait.

Il importe en outre de savoir si cette réaction acide est due à des acides minéraux, à des acides organiques, tels que les acides acétique, tartrique, etc., utilisés dans l'alimentation ou enfin à des sels acides.

Pour distinguer les acides minéraux des acides organiques, on peut avoir recours à la manière différente dont ils se comportent vis-à-vis le violet d'aniline. Si on verse dans de l'eau quelques gouttes d'une solution alcoolique de cette matière colorante, on lui donne une teinte violette que quelques gouttes d'un acide minéral libre font passer au bleu ou au bleu gris; la réaction n'est d'ailleurs pas très sensible, elle exige par exemple $0^{g},25$ d'acide sulfurique par litre. Les acides organiques et les sels acides en particulier ne produisent pas ce changement de coloration qui peut servir à découvrir les acides minéraux dans le vinaigre.

En second lieu l'acétate de peroxyde de fer ne donne de coloration rouge avec le sulfocyanate de potasse ou de coloration bleue avec l'amidon ioduré qu'en présence d'une trace d'un acide minéral.

Séparation des acides libres. — On peut effectuer cette séparation :

1° En faisant digérer les matières avec un grand excès d'alcool, de telle sorte que le mélange marque au moins 75 degrés à l'alcoomètre. La digestion doit être faite à froid s'il s'agit d'acide nitrique, mais on peut, sans inconvénient, chauffer vers 50 degrés s'il s'agit de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique; avec un aussi grand excès d'alcool il n'y a pas à craindre la transformation de l'acide sulfurique en acide sulfovinique qui ne serait plus précipitable par le chlorure de baryum.

2° On peut encore se baser, comme l'a indiqué Roussin, sur la solubilité des sels de quinine dans un alcool. A cet effet, on épuise les matières par de l'eau distillée, le liquide obtenu filtré est mis en digestion avec de l'hydrate de quinine, et quand la solution est neutralisée, on la filtre et on l'évapore au bain-marie jusqu'à consistance d'un sirop. On traite ce résidu par de l'alcool absolu bouillant qui dissout les sulfate et azotate de quinine qu'on caractérise ensuite. Il convient de remarquer que l'alcool peut dissoudre une petite quantité d'azotates de chaux, de magnésie ou d'azotate alcalin, mais l'importance du précipité permet presque toujours de ne pas tenir compte de cette circonstance.

S'il s'agit de l'acide chlorhydrique, on divise l'extrait aqueux en deux parties : l'une est évaporée à sec, le résidu repris par de l'eau chargée d'acide nitrique et la liqueur précipitée par le nitrate d'argent: elle donne le chlore qui était à l'état de chlorures; l'autre, après neutralisation par la potasse, est traitée à son tour par le nitrate d'argent. La différence entre les poids de chlorure d'argent obtenus

dans les deux opérations, donne le poids de celui qui correspond à l'acide libre.

Ce procédé n'est qu'approximatif, à cause de la présence fréquente de chlorhydrates volatils, et en particulier de chlorhydrate d'ammoniaque, dans les liquides organiques.

ACIDE SULFURIQUE

C'est après l'arsenic, le phosphore et les sels de cuivre le poison le plus fréquemment employé.

1° *Acide libre.* — Nous avons déjà indiqué (p. 376) le procédé Roussin pour rechercher l'acide libre; il présente cet inconvénient que, lorqu'on reprend le sirop obtenu par évaporation dans la première partie de l'opération, on n'est pas assuré de ne pas trop diluer l'alcool. Or si les sulfates sont insolubles dans l'alcool absolu, ils cessent de l'être dans l'alcool étendu, en sorte qu'une petite partie de ces sels peut se dissoudre dans l'alcool aqueux et que leur acide sulfurique est compté comme acide libre.

Voici le procédé employé par M. Chapuis pour se mettre à l'abri de cette cause d'erreur : il propose de faire digérer les matières suspectes avec de l'eau, de filtrer la liqueur sur une toile, puis sur du papier, et de lui ajouter alors un léger excès de carbonate de baryte précipité pur. On agite pour éviter la formation d'une couche de sulfate de baryte insoluble qui arrêterait l'action, et dans ces conditions l'acide sulfurique libre passe à l'état de sulfate, comme le montre la réaction exothermique suivante:

$$SO^3_{diss.} + CO^2, BaO = SO^3, BaO + CO^2_{diss.} + [102,9 + x + 49,8 - 70,5 - x - 74,9]; \quad [+7,3]$$

Au contraire les sulfates neutres de la liqueur ne décomposent pas le carbonate de baryte; on s'en rend compte en considérant que la réaction qui représenterait leur action est endothermique, puisqu'elle correspond, non à la formation de sulfate de baryte et de carbonate alcalin dissous, mais à celle d'un alcali dissous, d'acide carbonique dissous et de sulfate de baryte, la première partie de carbonate alcalin formée se trouvant en présence d'une quantité d'eau énorme qui provoque sa dissociation; on a dans ces conditions :

$$KO, SO^3_{diss.} + BaO, CO^2_{diss.} = BaO, SO^3 + KO_{diss.} + CO^2_{diss.} + [x + 102,9 + 49,8 - 168,0 - x - 74,9]. \quad [-7,9]$$

En conséquence tout l'acide libre passe à l'état de sulfate de baryte; le précipité est lavé à l'eau froide, puis à l'eau bouillante, enfin à l'alcool et à l'acide chlorhydrique, puis il est calciné et pesé. On peut en conserver une partie comme pièce à conviction, et transformer l'autre en sulfate alcalin en chauffant le mélange avec du carbonate de potasse fondu. La réaction est en effet exother-

mique et la transformation en sulfate de potasse est complète comme le montre la réaction :

$$CO^2, KO + SO^3, BaO = CO^2BaO + SO^3KO + [x + 74,9 + 171,1 - 138,9 - x - 102,7]. \quad [+ 4,2]$$

La masse étant reprise par l'eau on caractérisera l'acide sulfurique dans la liqueur.

2° *Sulfates.* — L'acide sulfurique demeure partiellement à l'état libre plusieurs mois après la mort, comme l'a établi Orfila, mais quand il a été dilué avant d'être ingéré, et que la décomposition des matières organiques donne beaucoup d'ammoniaque, il est saturé par cet alcali. Dans ce cas, la recherche ne peut guère donner de résultats nets, pour les raisons que nous avons dites (p. 375). Il convient néanmoins de doser les sulfates, dont la proportion anormale constituerait une présomption grave, mais rien de plus. La moindre constatation d'altération profonde des muqueuses, la moindre tache produite sur des étoffes par des éclaboussures du liquide est bien plus probante.

ACIDE AZOTIQUE

Il laisse dans la bouche et le tube digestif des traces jaunes caractéristiques. Il est d'ailleurs presque indifférent de constater la présence de l'acide libre ou des azotates, ces derniers n'existant pas normalement dans l'économie.

1° *Procédé Roussin.* — La substance acide à examiner est divisée en menus morceaux, neutralisée par du carbonate de chaux pur en excès, puis le mélange évaporé à sec; on l'écrase ensuite dans un mortier de verre, on l'introduit dans un ballon avec trois fois son poids d'alcool à 90 degrés, puis on chauffe au bain-marie jusqu'au voisinage de l'ébullition. Le contenu du ballon est alors enfermé dans un linge, puis lavé à l'alcool et le liquide recueilli est filtré, puis évaporé à sec, et le résidu repris par l'eau est filtré de nouveau. Dans la liqueur finale obtenue, on caractérise l'acide nitrique, mais on obtient ainsi la somme de l'acide libre et de l'acide combiné. Pour déterminer l'acide libre, Roussin applique sa méthode à l'hydrate de quinine que nous avons décrite à propos de l'acide sulfurique en même temps que nous avons signalé ses inconvénients. Si l'azotate de quinine séparé est en proportion considérable, on obtiendra, en évaporant doucement, des gouttelettes huileuses qui sont constituées par de l'azotate anhydre en surfusion; il reprend peu à peu son eau et quelques jours après cristallise.

2° *Procédé de Dragendorff.* — On traite directement les matières suspectes par l'alcool et on recherche l'acide dans le liquide filtré.

3° *Procédé de M. Chapuis.* — Il consiste à isoler l'acide en nature. A cet effet, les substances sont épuisées par de l'eau, et, après filtration, le liquide obtenu

est distillé en chauffant au bain d'huile à 110 degrés environ. L'acide azotique distille et pour peu que la température s'élève, on voit apparaître des vapeurs rutilantes à la fin de l'opération.

On sépare ainsi l'acide libre, mais quelle que soit la méthode qu'on ait suivie, il faut vérifier que cet acide possède bien les caractères de l'acide nitrique.

Le nombre des réactions qu'on peut employer pour le faire est considérable; nous indiquerons celles qui, dans le cas présent, méritent la préférence.

1° On prépare avec l'acide libre de l'azotate de potasse, qu'on précipitera par l'alcool et qui servira de pièce à conviction.

2° On mélange dans un tube vertical un peu de la liqueur à essayer avec de l'acide sulfurique concentré et pur. Quand le liquide obtenu est froid, on dépose à sa surface avec une pipette, et en opérant doucement, de manière à ne pas mélanger les liquides, une dissolution de sulfate de protoxyde de fer.

Sur la surface de séparation et au bout d'un temps qui varie avec la concentration de la solution nitrique, on observe une coloration qui varie du rose au brun et, en passant par le rouge, augmente peu à peu, de manière à gagner tout le liquide; cette coloration est noire dans le cas de la présence de beaucoup d'acide nitrique. On peut aussi, utilisant la même réaction, faire tomber dans le tube un cristal de sulfate de fer, puis ajouter la liqueur à essayer. Si l'on vient alors à laisser couler de l'acide sulfurique concentré sur les parois du tube, il descend jusqu'au fond, soulève la solution, et le cristal passe au violet, même s'il n'y a que de très petites quantités d'acide nitrique.

3° On peut aussi essayer l'action de la brucine que l'acide nitrique colore en rouge, mais cette réaction n'est point caractéristique.

ACIDE CHLORHYDRIQUE

C'est de nos trois acides celui qui sert le moins souvent à provoquer des empoisonnements. Nous avons déjà indiqué le procédé de Roussin pour évaluer celui qui serait à l'état libre.

CINQUIÈME PARTIE

EAUX

CHAPITRE PREMIER

ANALYSE DES EAUX ORDINAIRES ET DES EAUX MINÉRALES (1)

Il y a dans cette analyse trois espèces de substances à considérer :

1° Les matières communes à presque toutes les eaux;

2° Les matières minéralisantes en petite quantité, qui donnent des propriétés spéciales à l'eau que l'on considère ;

3° Les gaz en dissolution.

RECHERCHE DES MATIÈRES COMMUNES

On met dans un grand ballon 10 litres environ de l'eau à analyser, et on la fait bouillir pendant 1 heure ou 1 heure et demie; on retire alors le ballon du feu, on l'incline légèrement et on laisse reposer pendant un jour ou deux. On décante le liquide clair dans une capsule pesée à l'avance et que l'on remplit à mesure que l'évaporation s'effectue.

La matière demeurée dans le ballon constitue un *premier dépôt* qu'on recueille, qu'on dessèche à 200 ou 300 degrés et que l'on pèse.

Quand toute la liqueur est évaporée dans la capsule, résultat qui doit être obtenu aussi rapidement que possible, sans aller toutefois à l'ébullition, on dessèche le résidu à moins de 100 degrés, à cause du chlorure de magnésium,

(1) Leçons inédites de H. Sainte-Claire Deville à l'École normale supérieure.

et on le reprend par de l'eau contenant 50 à 60 p. 100 d'alcool anhydre. On sèche la capsule à 100 degrés et on pèse avec le *deuxième dépôt* qu'elle contient.

Enfin la liqueur alcoolique est évaporée avec soin et laisse un *troisième dépôt*.

PREMIER DÉPOT. — Le premier dépôt contient :

Silice.	Carbonate de chaux.
Alumine.	Carbonate de magnésie.
Sesquioxyde de fer.	Phosphates.

On le calcine au rouge vif jusqu'à ce que son poids demeure constant; la perte de poids donne l'acide carbonique. On reprend la matière par l'eau et l'acide azotique, on évapore les nitrates dans une petite capsule de platine et on continue l'analyse de la manière ordinaire.

DEUXIÈME DÉPOT. — Le deuxième dépôt contient :

Silice.	Sulfate de chaux.
Alumine.	Oxyde de fer.
Carbonate de chaux.	Phosphate de chaux.
Carbonate de magnésie.	

Il se trouve dans la capsule qui a servi à l'évaporation et renferme comme matières volatiles de l'eau et de l'acide carbonique. L'eau, qui est unie au sulfate de chaux, s'en va facilement à 200 ou 300 degrés; on pèse donc la capsule après l'avoir portée à cette température; comme la matière est très adhérente, on la détache avec un pinceau le plus complètement qu'il est possible, et en pesant après cette opération on connaît la quantité restée fixée à la paroi, ce qui permet de corriger le poids d'acide carbonique trouvé en chauffant au rouge la matière détachée.

On reprend par l'acide azotique, on évapore à sec et on traite ensuite par le nitrate d'ammoniaque et l'eau; on dissout ainsi toute la chaux et la magnésie, tandis que l'alumine, l'oxyde fer et la silice demeurent inattaqués. La liqueur contient alors la chaux, la magnésie et l'acide sulfurique; s'il y avait beaucoup de sulfate de chaux, il faudrait laver longtemps afin de le dissoudre entièrement, et s'assurer que ce résultat est bien obtenu, avant de précipiter la chaux à l'état d'oxalate.

On évapore la liqueur privée de chaux avec un excès d'acide azotique, et quand il n'y en a plus que 2 ou 3 centimètres cubes, on y verse avec précaution du nitrate de baryte en très léger excès afin de précipiter l'acide sulfurique. La dissolution doit en outre être très acide pour que de l'oxalate de baryte ne se précipite pas. On sépare le sulfate de baryte par décantation à 50 ou 60 degrés, on le lave, on le calcine et on le pèse; comme il pourrait avoir retenu un peu de nitrate de baryte, on a soin de le reprendre par l'eau et de le calciner de nouveau après ce lavage. On tient compte de la perte de poids, s'il y a lieu.

La liqueur décantée contient encore de l'acide azotique, de l'acide oxalique,

de l'ammoniaque, de la baryte et de la magnésie. On l'évapore à sec et on calcine avec un cristal d'acide tartrique; il ne reste plus alors que des carbonates de baryte et de magnésie. En reprenant par l'acide sulfurique étendu, il se forme des sulfates de baryte et de magnésie que l'on pèse, puis on enlève ce dernier en le dissolvant dans l'eau, afin de peser séparément le sulfate de baryte.

Le mélange d'alumine, d'oxyde de fer et de silice est desséché et pesé, puis traité au rouge, dans un tube de porcelaine, successivement par l'hydrogène et par l'acide chlorhydrique qui enlèvent le fer, en sorte qu'en pesant de nouveau la nacelle refroidie, on déduit le poids de ce métal. Le mélange est ensuite traité par l'acide fluorhydrique qui élimine la silice, le résidu évaporé à sec est repris par une goutte d'acide sulfurique, enfin le sulfate d'alumine calciné est redissous et dans la liqueur on précipite l'alumine par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Quant à l'acide phosphorique, il est demeuré sous la forme de phosphate d'alumine, et on pourrait s'apercevoir de sa présence par la difficulté que présenterait la séparation de l'alumine. Pour le constater sûrement, on chauffe cette alumine avec un morceau de sodium dans un tube de verre bien sec, et quand le métal est fondu, on souffle sur le résidu ; s'il y a du phosphore, on sent l'odeur de l'hydrogène phosphoré, et si cette odeur est forte, on pourra obtenir des fumées blanches en jetant la matière dans l'eau. Mais si la matière ne contenait que du phosphate de chaux sans alumine, il faudrait faire une détermination spéciale pour l'acide phosphorique, comme nous le verrons plus loin.

TROISIÈME DÉPOT. — On y peut rencontrer les matières suivantes :

Chaux.	Acide sulfurique.
Magnésie.	Chlore.
Soude.	Acide azotique.
Potasse.	Silice.
Lithine.	Acide phosphorique.

Supposons d'abord qu'il n'y ait pas d'acide phosphorique; on dose l'acide azotique par un des procédés que nous avons indiqués. Le dépôt est ensuite dissous dans l'acide azotique, et l'on ajoute goutte à goutte de l'azotate d'argent jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité; on sépare le chlorure d'argent par décantation, on le dessèche et on le pèse, en lui ajoutant les cendres du filtre brûlé à part sur un couvercle de porcelaine. Une goutte d'acide chlorhydrique ajoutée à la liqueur précipite l'excès d'argent employé.

La liqueur filtrée est alors neutralisée par l'ammoniaque, et on précipite la chaux avec la quantité d'oxalate d'ammoniaque juste nécessaire, puis on sépare l'oxalate de chaux. On ajoute ensuite de l'acide azotique, on évapore un peu la liqueur, puis on précipite l'acide sulfurique par le plus faible excès possible d'azotate de baryte, et l'on pèse le sulfate de baryte avec les précautions ordinaires; enfin on évapore à sec dans un vase de porcelaine afin que l'acide nitrique chasse entièrement l'acide chlorhydrique à l'état de vapeurs d'eau régale; cela fait, on transporte le résidu dans un vase de platine, on chasse les sels ammoniacaux

par la chaleur, et en ajoutant de l'acide oxalique on transforme les matières fixes en carbonates de baryte, de magnésie, de chaux, de potasse, et argent métallique s'il en est resté quelques traces dans la liqueur.

Les carbonates solubles sont séparés par l'eau ; quant au mélange d'argent, de baryte et de magnésie, on le dissout dans de l'acide nitrique, et la dissolution effectuée, on y ajoute de l'acide sulfurique, qui précipite la baryte ; on sépare le sulfate de baryte, puis on ajoute une goutte d'acide chlorhydrique qui précipite l'argent. La liqueur filtrée ne contient plus alors que la magnésie, on l'évapore à sec et enfin le sulfate de magnésie est desséché, calciné et pesé.

ESSAIS PROPRES A RECONNAITRE SI UNE EAU EST POTABLE. — Nous exposerons à propos de l'analyse volumétrique le procédé par lequel MM. Boutron et Boudet ont résolu la question; mais nous indiquerons ici quelques réactions qui conduisent au même résultat et qui, sans avoir recours à une analyse complète, toujours assez longue, suffisent pour reconnaître si une eau peut servir à l'alimentation et aux usages domestiques.

Une eau potable doit être limpide, sans odeur et sans saveur, ne pas se troubler par l'ébullition ou ne se troubler que faiblement, enfin être imputrescible. Elle doit contenir environ 150 milligrammes de chaux par litre, et pas plus de 250 : car déjà, avec cette quantité, elle est incrustante. Si on la destine aux usages de l'agriculture, elle doit contenir une certaine quantité de silice ; enfin elle doit être à peu près dépourvue de sulfate de chaux.

Les matières à rechercher sont donc le carbonate de chaux, qui peut être dissous à la faveur de l'acide carbonique, le sulfate de chaux, les chlorures et les matières organiques. Comme les réactions que nous allons indiquer ne comportent pas de pesées, on doit toujours procéder par comparaison en faisant simultanément les essais sur l'eau à examiner et sur une eau type reconnue bonne pour l'alimentation ou les usages auxquels on la destine, en s'efforçant de rendre aussi identiques que possible les moindres détails eux-mêmes, c'est-à-dire les dimensions des verres, les quantités d'eau mises en expérience, celles de réactif introduit, etc.

Chlorures. — On verse dans deux verres contenant l'eau type et l'eau à essayer quelques gouttes d'acide azotique, puis de l'azotate d'argent : on précipite ainsi le chlore à l'état de chlorure d'argent, qui se rassemble par l'agitation ; il doit être en petite quantité.

Sulfate de chaux. — La présence d'une proportion notable de sulfate de chaux dans une eau la rend impropre au savonnage et à la cuisson des légumes ; ce sulfate forme en effet, avec les savons alcalins employés dans le premier cas, un savon calcaire insoluble qui se précipite en grumeaux, et dans le second cas il se combine avec la substance azotée des légumes pour former des composés durs, insolubles et difficiles à digérer.

Pour apprécier la teneur en sulfate de chaux, on évalue la quantité plus ou moins considérable de grumeaux qu'y produit une teinture alcoolique de savon obtenue en dissolvant 100 parties de savon râpé dans 1500 d'alcool à 95 degrés.

Carbonate de chaux. — Les eaux chargées de calcaire sont, comme les précédentes, impropres au savonnage, et de plus elles sont aussi incrustantes, puisque en bouillant elles perdent l'acide carbonique à la faveur duquel le carbonate était dissous. On évalue rapidement la quantité de carbonate de chaux en ajoutant à l'eau quelques gouttes d'une teinture alcoolique de bois de campêche qui se colore en violet améthyste d'autant plus foncé que le carbonate de chaux dissous est en proportion plus grande.

Chaux totale. — La quantité de chaux contenue dans une eau, tant à l'état de sulfate qu'à celui de carbonate, s'évalue en la précipitant à l'état d'oxalate de chaux et en appréciant par comparaison le volume du précipité. Une eau potable ne doit pas contenir plus de $1^{dg},5$ par litre de chaux et de magnésie réunies.

Matières organiques. — Une eau qui en contient une quantité un peu notable se corrompt rapidement et doit être rejetée; on peut en dire autant de celle qui, tout en retenant peu de matière organique inerte, contiendrait des micro-organismes dangereux.

La recherche de ces derniers exige une étude particulière de l'eau; il est plus facile d'évaluer approximativement la quantité totale de matières organiques.

Une eau potable additionnée de quelques gouttes de chlorure d'or ne produit aucun précipité quand on la fait bouillir; au contraire, la présence de matières organiques donne lieu à un dépôt d'or très divisé qui communique à l'eau une couleur brun violacé caractéristique; elles décolorent en le réduisant le permanganate de potasse, et on peut faire cet essai quantitatif en évaluant le nombre de centimètres cubes d'une dissolution titrée qu'une eau est capable de décolorer. La solution habituellement employée est au millième et 1 litre d'eau potable ne doit pas en décolorer plus de 6 centimètres cubes; 1 litre d'eau de puits en décolore de 10 à 20 centimètres cubes.

Nous avons déjà dit, à propos du dosage rigoureux des matières organiques, que le permanganate de potasse n'est pas réduit par l'urée et les matières analogues; ajoutons qu'il est décoloré par des matières minérales telles que les azotites, ce qui enlève à l'essai au permanganate une grande partie de sa valeur. D'autre part, la réduction du permanganate, même avec une eau qui est riche en matières organiques, est loin d'être instantanée. Elle est plus rapide à chaud qu'à froid, aussi on opère en général sur 1 litre d'eau qu'on chauffe à 80 degrés environ après lui avoir ajouté 1 à 2 centimètres cubes d'acide sulfurique destiné à éviter le dépôt d'oxyde rouge de manganèse; la liqueur manganique étant contenue dans une burette de Gay-Lussac, on en verse graduellement jusqu'à ce que la dernière goutte ajoutée colore la liqueur en rose.

Matières gazeuses dissoutes. — Une eau qui n'est pas aérée est d'un goût fade et d'une digestion difficile. A bord des navires munis d'appareils distillatoires, on doit, pour pouvoir se servir de l'eau obtenue, non seulement

lui ajouter des sels en quantité convenable, mais aussi, par une exposition à l'air, lui laisser reprendre des gaz en dissolution.

L'analyse des gaz dissous est plus délicate que les recherches précédentes; on

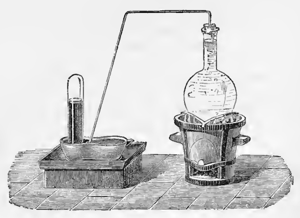


Fig. 58.

les extrait en faisant bouillir de l'eau dans un ballon bien rempli et communiquant avec un tube abducteur également plein venant s'ouvrir sous une éprouvette remplie (fig. 58). Nous dirons plus loin comment on en détermine la composition.

RECHERCHE DES MATIÈRES RARES

Nous rechercherons dans l'eau sous ce nom, les acides azotique, azoteux, phosphorique, borique, le brome, l'iode, le fluor, l'arsenic, l'ammoniaque et les métaux alcalins : lithium, rubidium, césium.

Acide nitrique et nitrates. — *Essai qualitatif.* — L'acide nitrique et les nitrates ne doivent être contenus dans les eaux qu'en petite quantité, leur existence étant toujours l'indice de la présence de substances organiques, le plus souvent d'origine animale, en décomposition. Pour en déceler des traces, on peut employer la méthode suivante, due à Nicholson.

On évapore à sec dans une petite capsule de porcelaine 1 centimètre cube de l'eau à examiner; on humecte le résidu avec une ou deux gouttes d'acide sulfurique monohydraté pur, au milieu duquel on place un petit fragment de brucine gros comme une tête d'épingle, et que l'on broie avec une baguette de verre; suivant la quantité des nitrates contenus dans l'eau, on obtient une coloration qui varie du rose au rouge sang, et qui permet de reconnaître dans l'eau 1 dix-millionième d'acide nitrique.

Dosage. — On concentre 1 à 2 litres d'eau après addition de 1 gramme de soude caustique, de manière à obtenir 25 centimètres cubes environ de liquide dans lequel on dose ensuite l'acide nitrique par le procédé de M. Schlœsing.

Azotites. — *Emploi du réactif de Trommsdorff.* — C'est une combinaison d'iodure d'amidon et d'iodure de zinc. On l'obtient en faisant bouillir pendant plusieurs heures 5 grammes d'amidon ou de fécule avec 20 grammes de chlorure de zinc et 100 centimètres cubes d'eau, et ajoutant de l'eau à mesure qu'elle s'évapore de manière à maintenir le volume constant. Au bout de 5 à 6 heures, l'amidon est presque complètement dissous ; on laisse refroidir et on ajoute 2 grammes d'iodure de zinc; on étend d'eau jusqu'à 1 litre et on filtre, ou bien on laisse déposer pendant 24 heures et on décante. Cette liqueur doit être conservée dans un flacon bien bouché et à l'abri de la lumière.

Pour essayer une eau, on en verse 50 centimètres cubes dans un tube de verre avec 1 centimètre cube d'acide sulfurique étendu de deux fois son volume d'eau, et on y ajoute 1 centimètre cube de réactif de Trommsdorff.

S'il y a des azotites, au bout d'un temps variable de 30 secondes à 3 minutes, le liquide se colore en bleu qui peut aller jusqu'au noir. Dans ce dernier cas, il faut opérer sur une quantité moindre d'eau, de manière à obtenir une teinte bleue n'apparaissant qu'au bout de 2 minutes. Quant au dosage, il se fait en comparant la teinte obtenue avec celle d'un tube identique dans lequel on opère sur une eau nitrée d'un titre connu.

Acide phosphorique. — Il ne doit pas s'en trouver dans une eau potable, et ce corps étant absorbé par les terrains que traversent les sources, sa présence indique souvent l'existence d'infiltrations provenant de fosses d'aisances, fumier, etc. On en rencontre cependant quelquefois à l'état de phosphate de soude, comme dans les eaux de Vichy, ou de phosphate de chaux dissous à la faveur d'un excès d'acide carbonique, mais toujours en petite quantité.

Nous avons vu comment les phosphates font partie des différents dépôts qui se forment quand on évapore l'eau, ce qui tient à ce que le phosphate de chaux n'est pas complètement insoluble, et que, d'autre part, il peut être tenu en dissolution à la faveur des matières organiques.

Pour doser l'acide phosphorique dans une eau, on en concentre 2 à 3 litres qu'on réduit à 50 centimètres cubes environ, et dans la liqueur obtenue on précipite l'acide phosphorique au moyen du molybdate d'ammoniaque Au bout de 4 à 6 heures, le phospho-molybdate ammoniacal est complètement rassemblé, surtout si pendant ce temps on maintient à 50 degrés le vase dans lequel on opère.

Acide borique et borates. — *Méthode de Dieulafait.* — Ce savant a montré que le bore existe dans la plupart des eaux et notamment dans les eaux de la mer ; il a imaginé un mode d'essai et de dosage très remarquable, en utilisant d'abord le spectroscope pour caractériser qualitativement le bore, puis la coloration verte qu'il produit dans la flamme de l'hydrogène pour le doser avec une sensibilité comparable à celle de l'analyse spectrale elle-même.

1° *Méthode spectrale.* — L'acide borique volatilisé dans la flamme d'un brûleur fournit au spectroscope une série de belles bandes vertes allant en décroissant d'intensité à mesure qu'on s'avance vers le violet, et dont trois surtout se

montrent très visibles; ce spectre est d'autant plus reconnaissable que les trois bandes les plus intenses sont situées à des distances presque égales les unes des autres. Si donc on place dans la flamme un mélange salin contenant de l'acide borique, en prenant des précautions pour ne pas volatiliser les métaux qui l'accompagnent, en particulier le calcium, on verra apparaître les trois bandes vertes caractéristiques de l'acide borique, qu'il est impossible de confondre avec celles d'aucune autre substance.

Mais pour que la nouvelle méthode garde toute sa sensibilité, il convient d'opérer dans des conditions telles que seul l'acide borique se volatilise. Pour obtenir ce résultat, on commence par neutraliser le liquide dans lequel on veut rechercher l'acide borique avec du carbonate de soude ou de l'acide chlorhydrique, puis on ajoute, si la liqueur n'en contient pas, du chlorure de magnésium en proportion très variable avec la quantité de sels en dissolution, mais sans jamais dépasser dans les cas ordinaires 1 gramme par litre de liquide salin. La solution ainsi préparée est évaporée à siccité et le résidu chauffé de manière à décomposer le chlorure de magnésium. On reprend par l'eau, on isole la magnésie insoluble qui retient en combinaison la presque totalité de l'acide borique, et c'est sur ce résidu qu'on opère la recherche du bore.

Pour essayer la sensibilité du procédé, on prend un gros fil de platine, dont on plonge l'extrémité dans une solution aqueuse et saturée de chlorure de magnésium, puis on fait sécher le liquide en l'introduisant dans la flamme du brûleur; en répétant cette opération un certain nombre de fois, on produit à l'extrémité du fil un champignon de magnésie auquel on donne un demi-centimètre de diamètre. M. Dieulafait verse sur lui une goutte pesée d'un liquide contenant une quantité connue d'acide borique. Il s'est ainsi assuré que le spectroscope ne permettait pas de déceler une proportion plus petite que 25 dix-millièmes, et c'est alors qu'il s'est adressé à la flamme de l'hydrogène.

2° *Méthode de la flamme de l'hydrogène.* — Si l'on ajoute un acide fort tel que l'acide sulfurique à un borate, on met l'acide borique en liberté; si alors on introduit ce mélange dans la flamme d'un brûleur de Bunsen alimenté avec de l'hydrogène pur ou même avec du gaz d'éclairage ordinaire, en le maintenant dans la partie extérieure et invisible de la flamme, l'acide borique se volatilise lentement en produisant une coloration verte caractéristique, quand la distance qui sépare le mélange salin de la partie extérieure visible de la flamme est d'environ 4 millimètres; quand la coloration ne se produit pas nettement, on peut réduire de moitié cette distance, mais il ne faut pas la diminuer davantage pour ne pas colorer la flamme en jaune. En opérant sur des mélanges titrés, M. Dieulafait a montré qu'on peut ainsi reconnaître encore l'acide borique quand il ne constitue que le dix-millionième de la masse totale.

Grâce à l'emploi successif du spectroscope et de la méthode à l'hydrogène, on peut donc déceler des quantités d'acide borique qu'aucun autre procédé ne permettrait d'évaluer. Il est d'ailleurs facile de se servir de la méthode au point de vue quantitatif; si en effet une goutte d'un liquide renferme plus de $0^{gr},00001$ d'acide borique, on observe la coloration verte pendant 4 à 5 secondes; si la coloration est très accentuée, si surtout elle se prolonge pendant un temps

notable, la quantité de bore est supérieure à $0^{gr},00001$; on étend alors le liquide primitif dans un rapport connu, et par des essais systématiques on arrive à l'amener à la dilution limite; on calcule ensuite facilement la teneur primitive.

Arsenic. — Il se trouve dans les eaux sous la forme d'arséniate de chaux et d'arséniate de protoxyde de fer, ou encore sous celle d'arséniate alcalin. On le dose en évaporant 20 à 30 litres d'eau en présence de carbonate de soude; quand le volume est ramené à un petit nombre de centimètres cubes, on traite le résidu par de l'acide sulfurique; enfin on étend d'eau et on introduit la liqueur dans un appareil de Marsh, qui permet de recueillir sous forme d'anneau les plus petites quantités d'arsenic.

Fluor. — Il ne se rencontre que rarement dans les eaux et il est alors à l'état de fluorure de calcium. On évapore à sec 1 ou 2 litres d'eau, et l'on introduit le résidu dans un petit creuset de platine, avec un peu d'acide sulfurique concentré; on place au-dessus un verre de montre enduit sur la surface qui regarde la matière avec un peu de cire sur laquelle on a tracé quelques traits, puis on chauffe doucement. Le fluor, s'il y en a, disparaît à l'état d'acide fluorhydrique qui attaque le verre mis à nu par les traits, de sorte qu'après l'opération, si on enlève la cire en chauffant légèrement le verre de montre, on trouve marqués en creux les traits que l'on avait tracés sur la couche de cire.

Iode et Brome. — Ces substances ne sont jamais contenues qu'en petite quantité dans les eaux. Il faut, pour en constater la présence, évaporer de grandes quantités de l'eau à essayer, depuis 1 litre jusqu'à 1 hectolitre.

Recherche de l'iode. — Procédé de M. Chatin. — On ajoute au liquide à essayer 10 centigrammes environ de carbonate de potasse pur, et l'on évapore doucement à sec dans une capsule de porcelaine; si la liqueur contient des substances organiques, le liquide brunit à la fin de l'opération par suite de leur décomposition sous l'influence du carbonate alcalin. Le résidu sec est repris par de l'alcool à 36 degrés, et la solution résultante est évaporée à sec à son tour, puis le résidu est calciné légèrement pour détruire les matières organiques. On reprend de nouveau par l'alcool, on évapore à sec le liquide clair, on ajoute au résidu un peu d'empois d'amidon récemment préparé, enfin, après avoir mélangé la matière et l'avoir étendue sur les parois de la capsule, on la touche avec une baguette de verre imprégnée d'acide azotique fumant, bien exempt d'iode et de brome. Si elle contient de l'iode, l'amidon se colore en bleu; si elle renferme du brome, il prend une teinte rouge; enfin, si elle est à la fois chargée de brome et d'iode, on obtient une nuance intermédiaire entremêlée de stries bleues qui caractérisent l'iode, et de stries rouges qui sont dues au brome.

Rubidium; Cœsium; Lithium; Strontium. — Les eaux de certaines sources renferment, comme on sait, des traces de ces métaux. Pour les reconnaître, on évapore l'eau de manière à la réduire à un très petit volume, on sépare le liquide ainsi concentré des sels qui ont pu se déposer

pendant l'opération, on lui ajoute du carbonate d'ammoniaque, puis on chauffe ; la chaux, la strontiane et la lithine dont les carbonates sont insolubles ou très peu solubles se précipitent, et dans la liqueur restent les alcalis, potasse, soude, oxydes de rubidium et de cœsium. Le dépôt examiné au spectroscope montre les raies de la lithine, tandis que la liqueur présente en même temps celles du rubidium et du cœsium.

Ammoniaque. — Toutes les eaux, même l'eau distillée qui a été exposée à l'air libre, renferment de l'ammoniaque, et c'est là une cause d'erreur contre laquelle il convient de se mettre en garde quand, dans des recherches analytiques, on est conduit à employer un grand volume de cette eau.

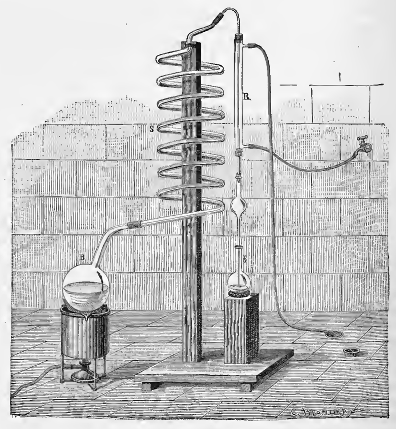


Fig. 59.

Pour déceler des quantités d'ammoniaque de l'ordre de celles qui sont habituellement contenues dans les eaux, M. Schlœsing se sert de l'appareil figuré cidessus (fig. 59). Dans le ballon B, d'une capacité d'un litre et demi à deux litres, on met le volume d'eau sur lequel on veut opérer, puis un excès de magnésie absolument exempte d'ammoniaque et d'acide carbonique, c'est-à-dire calcinée

au moment de s'en servir ; dans le ballon *b* on verse 10 centimètres cubes d'acide sulfurique titré, et on colore avec quelques gouttes de tournesol sensible. On chauffe le ballon B de manière à déterminer l'ébullition, la vapeur d'eau reflue constamment dans le ballon, tandis que l'ammoniaque est entraînée dans l'acide sulfurique; on maintient l'ébullition pendant une heure et demie et un titrage de la liqueur acide fait connaître la quantité d'ammoniaque qui a été fixée.

Les quantités d'ammoniaque contenues dans les eaux étant ordinairement très faibles, on opère non pas sur l'eau elle-même, mais sur un résidu obtenu en évaporant en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique 8 à 15 litres d'eau, de manière à les réduire de 4 à 500 centimètres cubes.

Matières organiques. — On ne saurait, en raison de la faible quantité de ces substances, et surtout de l'absence de réactions nettes caractérisant chacune d'elles, déterminer exactement quelles sont les matières organiques qui existent dans une eau : on se contente d'en évaluer la quantité totale et de rechercher si elles sont d'origine animale ou végétale. L'emploi du permanganate de potasse ne peut donner que des renseignements approximatifs et toujours trop faibles, puisque l'urée et les composés analogues ne le réduisent pas.

Méthode de Frankland. — Frankland a indiqué une méthode beaucoup meilleure qui consiste à déterminer l'azote et le carbone des matières organiques dissoutes ; la discussion des deux nombres trouvés peut déjà fournir des renseignements très précieux : le poids du carbone sur leur quantité, celui de l'azote sur leur nature. Si le poids du carbone est considérable par rapport à celui de l'azote, on est en présence de matières d'origine végétale; si l'azote est du même ordre de grandeur que le chiffre de carbone, on est en présence de matières d'origine animale. Dans tous les cas, on procède par comparaison avec des dosages effectués sur des eaux connues.

Même réduite à ces termes, la recherche des matières organiques ne laisse pas de présenter des difficultés dans les eaux, puisque celles-ci renferment des carbonates, de l'azote à l'état de nitrates ou de sels ammoniacaux.

Frankland résout ces différentes questions en dosant :

1° L'azote ammoniacal;
2° L'azote nitrique;
3° L'azote total.

Par différence, il déduit l'azote organique. Le dosage d'azote total se fait en même temps que celui du carbone, et on déduit les quantités de ces deux corps des volumes d'acide carboniqne et d'azote recueillis, et pour se débarrasser des carbonates en perdant le moins possible d'azote, on emploie une dissolution d'acide sulfureux pur. Mais M. Lechartier a montré que dans ces conditions un réducteur tel que l'acide sulfureux, agissant sur les nitrates, détermine toujours une perte d'azote sans qu'il soit possible de rendre complète la destruction des carbonates, et il est clair que tout autre acide employé à la place d'acide sulfureux produira des pertes encore plus considérables.

Méthode de M. Lechartier. — Elle sépare le dosage du carbone de celui de l'azote, le premier continuant à se faire par le procédé de M. Frankland.

Pour l'azote il faut opérer en dehors de l'action des acides, attendu que dans l'évaporation d'une solution de nitrates on ne peut être sûr de les conserver en totalité que si la liqueur est neutre ou alcaline. D'autre part, on ne peut pas espérer amener à sec une eau qui contient simultanément des carbonates et des sels ammoniacaux, sans s'exposer à perdre de l'azote à l'état de carbonate d'ammoniaque. Le procédé de M. Lechartier consiste à éliminer l'azote ammoniacal, ce qui peut se faire complètement en opérant au bain-marie à une température inférieure au point d'ébullition et en présence de magnésie; on peut, dans ces conditions, pousser l'évaporation à sec, faire sur le résidu deux déterminations, l'une d'azote total, l'autre d'azote nitrique, et obtenir, par différence, l'azote organique.

On opère sur 1 litre d'eau que l'on évapore dans une capsule de 200 centimètres cubes environ, chauffée sur un bain-marie à niveau constant; on a eu soin d'ajouter 0g,2 de magnésie et on remplace le liquide au fur et à mesure que l'évaporation s'effectue.

Le résidu sec est placé sous une cloche avec de l'eau; il absorbe de l'humidité et devient facile à détacher de la capsule. Après en avoir enlevé la majeure partie on saupoudre ce qui reste avec de l'oxyde de cuivre fin qu'on rassemble ensuite en grattant la surface de la porcelaine à l'aide d'une spatule de platine. On recommence des lavages avec de nouvel oxyde de cuivre, en opérant comme pour une analyse organique, et on arrive à incorporer à celui-ci la totalité de la matière à analyser.

L'analyse se fait dans un tube de verre vert de 40 centimètres de longueur, fermé à l'une de ses extrémités; on y verse d'abord de l'oxyde de cuivre, puis successivement le mélange d'oxyde et de matière, de l'oxyde plus gros et une colonne de cuivre réduit de 10 centimètres de long. On maintient la matière avec un tampon d'amiante calcinée et on étire le verre de manière à pouvoir le relier par un tube de plomb et un mastiquage avec la pompe de Sprengel, par l'intermédiaire d'un tube à chlorure de calcium.

Le tube, protégé par du clinquant, est placé sur une grille à analyse, où un écran protège les mastiquages contre la chaleur rayonnée. On commence par faire le vide aussi complètement que possible dans l'appareil, puis, une éprouvette ayant été placée de manière à recueillir les gaz qui pourraient se produire, on chauffe lentement, de manière à décomposer le bioxyde d'azote qui se produit dans certains cas et qui, si l'opération était menée rapidement, pourrait échapper partiellement à l'action de la tournure de cuivre. Quand la combustion est terminée, on transporte l'éprouvette sur une cuve, et on absorbe l'acide carbonique avec un peu de potasse; le résidu est formé par de l'azote qu'on mesure après s'être assuré qu'il ne contient pas de bioxyde.

Ainsi effectué, le dosage n'a pas une très grande précision, à cause de la difficulté qu'on éprouve à faire le vide dans une enceinte remplie de matières pulvérulentes; pour obtenir une mesure exacte à moins de 1 dixième de centimètre cube, il faut, après avoir fait le vide, remplir l'appareil d'acide carbonique et faire le vide de nouveau, puis une fois l'analyse terminée et les gaz extraits,

on balaie de la même manière, par un courant d'acide carbonique, qu'on épuise ensuite, les traces d'azote qui pourraient rester dans la matière pulvérulente.

Dans ses expériences, M. Lechartier produit ces courants successifs d'acide carbonique au moyen de carbonate de plomb placé au fond du tube dans une partie reliée au tube principal par un étranglement capillaire et qu'on chauffe au moment voulu; il est clair que l'on peut employer tout autre procédé.

CHAPITRE II

ANALYSE BACTÉRIOLOGIQUE DES EAUX

On sait quelle importance a prise cette question depuis les travaux de M. Pasteur, qui ont appris à rechercher dans les eaux les germes de nombreuses maladies épidémiques. Une eau qui contient, au moment où elle est extraite de la source, du puits ou de la canalisation, un nombre trop grand de micro-organismes, doit être rejetée de l'alimentation; elle se putréfie rapidement, le nombre des êtres vivants augmentant sans cesse quand on ne prend pas les précautions spéciales que nous indiquerons plus loin.

1° Prélèvement de l'échantillon. — La prise d'un échantillon d'eau à examiner doit être faite au moyen de flacons stérilisés et avec des précautions convenables pour empêcher toute introduction de germes étrangers. Le moyen le meilleur consiste dans l'emploi de flacons Pasteur, chauffés à 200 degrés, puis scellés; on les ouvre à la profondeur voulue en brisant leur pointe et on les scelle de nouveau jusqu'au moment de l'examen micrographique.

Malheureusement ces ballons sont fragiles, ce qui est un inconvénient s'il faut les transporter sur un long parcours, soit en voiture, soit en wagon, et souvent alors on les remplace par des vases de formes diverses qui permettent de recueillir sans cause d'erreur l'échantillon d'eau à analyser.

2° Transport des eaux. — Que devient une eau puisée à la source pendant son transport qui peut durer plusieurs jours? Quelle influence la température à laquelle elle est soumise aura-t-elle sur sa composition en bactéries? Il suffit presque de poser ces questions pour les résoudre.

L'eau qui vient sourdre à la surface de la terre contient un minimum de micro-organismes; souvent même elle n'en contient pas; mais dès qu'elle voit le jour, qu'elle parcourt une canalisation, elle se trouve en contact par cela même avec des milieux où les causes d'infection sont plus ou moins nombreuses; elle se peuple donc de bactéries. Comme l'eau, utilisée tous les jours, se renouvelle dans les conduites, une sorte d'équilibre s'établit et elle s'enrichit peu, mais si, pour une cause quelconque, une portion de cette eau échappe au mouvement d'entraînement, les bactéries qu'elle renferme venant à se développer, leur nombre augmentera C'est ce qui arrive certainement quand on isole

comme échantillon une quantité déterminée de cette eau, et c'est ce qu'ont confirmé les nombreuses déterminations de M. Miquel.

Les nombres suivants, extraits d'une de ses expériences (1), montrent bien avec quelle rapidité l'augmentation se produit :

EAU PUISÉE A L'AQUEDUC DE MÉNILMONTANT (Température : 13°,2).

	Température.	Bactéries par cent. cube.
	—	—
A midi	16°,6	57
A 1 heure et demie	19°,5	143
A 3 heures	20°,9	456

On voit que la progression est géométrique, et cette eau qui contenait 56 bactéries en renfermait 24 heures après 32 140, et plus d'un demi-million au bout de 3 jours.

Dans l'expérience précédente la température s'est accrue, et peut-être pourrait-on attribuer à cette cause l'élévation du nombre des bactéries; mais il n'en est rien, une eau conservée à la température même à laquelle elle a été puisée, s'enrichit de la même manière. En présence de ces faits, on a dû s'adresser au froid pour essayer de maintenir l'eau dans des conditions bactériologiques constantes.

Les expériences de MM. Raoul Pictet et Yung ont montré qu'on peut soumettre certaines espèces à une température de — 110 degrés sans les détruire, mais c'est évidemment là une exception ; d'autres bactéries meurent à zéro. Si donc on place de l'eau aux environs de cette dernière température, certains microbes résisteront, mais ils seront comme anesthésiés ; d'autres, de nature plus résistante, continueront à se reproduire, d'autres enfin périront. Des expériences directes ont montré qu'à 0 degré ces diverses causes de modification se font sensiblement équilibre ; c'est ainsi que de l'eau de Saint-Laurent (Seine-Inférieure), transportée dans la glace, accuse au laboratoire de M. Miquel, à son arrivée, 8 bactéries par centimètre cube, et 48 heures après 7 bactéries. L'emploi de la glace fondante permet donc d'atteindre le but désiré, et dès lors il devient possible de transporter et de conserver de l'eau pendant un temps suffisant pour en faire l'analyse.

Certaines expériences ont d'ailleurs mis nettement en évidence l'existence simultanée, dans un même liquide, de bactéries dont les unes disparaissent pendant que d'autres continuent à se développer; voici des résultats obtenus avec une eau contenant des bactéries de couleurs caractéristiques (Miquel) :

	COLONIES PAR CENT. CUBE	
	Bactérium violet.	Bactérium rouge.
	—	—
Analysée immédiatement	29	3
24 heures après	9	16
48 heures après	2	30
72 heures après	»	40

(1) Voir Miquel, *Manuel d'analyse bactériologique des eaux*.

3° Analyse quantitative. — Pour compter les bactéries, on les cultive soit dans un bouillon, soit sur des plaques de gélatine stérilisées; on laisse les colonies se former et au bout d'un certain temps chacune d'elles apparaît comme un point blanc; il est facile alors de les compter.

Pour que l'opération soit possible, il est indispensable de ne pas déposer soit sur la plaque, soit au sein du bouillon, une quantité trop considérable de bactéries, car alors la numération en deviendrait impossible; un autre inconvénient se produit d'ailleurs d'autant plus vite que les bactéries sont plus nombreuses, c'est la liquéfaction de la gélatine, qui empêche aussi tout dénombrement. Une plaque de gélatine de 1 décimètre carré, qui contient 500 bactéries, n'est plus lisible au bout du quatrième jour; or, à ce moment, toutes les colonies susceptibles de se produire n'ont pas encore pris un développement suffisant pour apparaître; ce fait est mis en évidence par le tableau suivant dû à M. Miquel.

DURÉE D'INCUBATION DES BACTÉRIES DES EAUX ENSEMENCÉES DANS DES PLAQUES DE GÉLATINE MAINTENUES A 20-22 DEGRÉS

	PROPORTION POUR 1000 DES COLONIES APPARUES DU 1er AU 15 JUIN.
Après 24 heures	20
2 jours	116
3 jours	118
4 jours	133
5 jours	143
6 jours	107
7 jours	88
8 jours	55
9 jours	41
10 jours	38
11 jours	33
12 jours	29
13 jours	30
14 jours	25
15 jours	27

D'où la nécessité, si on veut faire le dénombrement avec quelque exactitude, de ne déposer sur les plaques, ou de ne placer dans les tubes que des nombres assez faibles de bactéries, et par suite d'étendre l'eau essayée si elle contient par trop de microbes.

Les eaux de source considérées comme très pures contiennent de 1 à 100 microbes par centimètre cube; celles qui ont été contaminées par les eaux de pluie en contiennent de 100 à 1000; les eaux de rivière et de fleuve en contiennent généralement de 10 000 à 100 000; les eaux d'égout 10 000 000; les eaux fétides et stagnantes peuvent en renfermer plusieurs centaines de millions. On abrégera donc bien le travail de l'analyste si on lui indique l'origine de l'eau à

examiner. Pour l'eau de puits, la désignation n'apprendra rien, les bactéries pouvant y varier de zéro au nombre qui caractérise l'eau la plus impure.

Dilution des eaux. — Elle se fait en général en amenant le volume primitif à être 10, 100, 1000 fois le volume primitif. Pour diluer au dixième on verse 1 centimètre cube de l'eau à étudier dans 9 centimètres d'eau stérile. Pour diluer au centième, c'est 1 centimètre cube de la liqueur précédente qu'on verse dans 99 centimètres cubes d'eau stérile, et ainsi de suite, l'opération se faisant en général de proche en proche, en deux temps au moins, pour les dilutions considérables qui, si elles étaient faites en une seule fois, nécessiteraient l'emploi d'une trop grande quantité d'eau stérile. Avant de prélever au moyen de pipettes stériles la quantité du liquide destiné à être étendu d'eau, il convient de l'agiter pendant quelque temps de façon telle que l'échantillon ait bien la composition moyenne qu'il s'agit de déterminer.

Milieux de culture. — Nous avons déjà parlé de la gélatine, mais il existe bien d'autres milieux naturels ou artificiels propres au développement des microbes; tels sont par exemple les liquides animaux, urine, sang, lait, humeur aqueuse de l'œil, etc., soit qu'on les recueille avec des précautions convenables, soit qu'on les filtre à la bougie Chamberland; puis vient la longue liste des bouillons de différentes viandes, de peptone, de liqueurs minérales comme la solution de Pasteur, faite avec :

Eau distillée.	100 parties.
Sucre candi.	10 —
Cendre d'un gramme de levure.	0,075

Ces différents milieux sont stérilisés à 110 degrés dans un autoclave, après que les bouillons ont été préalablement neutralisés par de la soude, des cendres, etc.

Essai préliminaire. — Si l'eau est d'origine inconnue, il faut commencer par déterminer, au moyen d'un dosage rapide, sa richesse approximative en bactéries, de manière à savoir dans quel rapport la dilution devra être effectuée.

Pour faire cet essai, on verse dans du bouillon stérilisé placé dans des flacons convenables, tubes, flacons de Freudenreich, etc., une goutte de l'eau à examiner, et on fait par exemple douze de ces ensemencements. L'eau est ensuite diluée au centième, au millième, etc., et on répète l'ensemencement sur douze tubes avec une goutte de chacun des liquides obtenus. Les liqueurs sont alors placées pendant 24 heures à une température de 30 à 35 degrés. Au bout de ce laps de temps, on examine les liquides.

Supposons que les séries jusqu'à la dilution au millième se soient altérées, les suivantes n'ayant rien donné; il y a au moins une bactérie déposée dans le liquide, soit 25 par gramme si l'on a des pipettes donnant 25 gouttes dans 1 centimètre cube. Si l'on remarque qu'au bout de 24 heures le quart en moyenne

des bactéries déposées se sont développées au point d'être visibles, cela fait 25×4 bactéries par gramme, et comme il s'agit d'une solution au millième, on a $25 \times 4 \times 1000$ bactéries par gramme de l'eau à examiner.

Analyse définitive. — Des tubes stériles ayant été préparés avec de la gélatine, on liquéfie celle-ci en la chauffant au bain-marie à une température qui ne doit pas dépasser 30 degrés, puis on y verse, avec une pipette flambée, une goutte de l'eau amenée à la dilution voulue; on mélange bien le tout de manière à répartir également les bactéries, puis reprenant 1 dixième de centimètre cube du liquide obtenu, on le dépose sur une lamelle de verre flambée et quadrillée à 2 millimètres, de manière à faire occuper à la goutte une surface de 7 centimètres de long sur 1 de large. On prépare bien entendu un certain nombre de lamelles semblables, et on les introduit sous une cloche humide qui a été préalablement dépouillée, par un séjour de deux ou trois jours sur une plaque humide, des germes qu'elle pouvait tenir en suspension.

Au bout de cinq à six jours, on compte les colonies à la loupe en s'aidant du quadrillage. Le nombre trouvé multiplié par un facteur facile à déterminer, et fonction de la dilution primitive, permet de calculer alors le nombre des colonies auquel aurait donné naissance 1 centimètre cube de l'eau primitive.

Inconvénients de la gélatine. — L'usage de la gélatine, qui est d'un emploi si répandu, a un inconvénient grave : elle ne permet pas en effet l'étude des microbes qui se développent seulement à des températures supérieures à 24 degrés et qui peuvent être, comme on le verra en assez grand nombre.

4° Recherche qualitative. — Elle vient, en bactériologie, après l'analyse quantitative, quoiqu'elle soit la plus importante. Il importe peu, en effet, qu'une eau renferme seulement 15 à 20 microbes par centimètre cube, s'ils comptent parmi eux des représentants de ces espèces pathogènes si dangereuses qui engendrent la fièvre typhoïde, le tétanos, etc.; il vaut mieux qu'elle en contienne davantage, mais qu'ils appartiennent aux espèces sans influence fâcheuse sur la vie des animaux.

L'étude de ces organismes inférieurs est encore peu avancée : cependant il est déjà possible de dire si l'eau contient des microbes, des bacilles, des bactériums ou des spirilles, et dans quelle proportion; on peut enfin déterminer parmi ces espèces celles qui sont pathogènes, zymogènes, chromogènes, rares ou vulgaires. Mais cela nécessite de la part de l'analyste une longue expérience suivie de la connaissance d'un grand nombre de ces espèces, et dans tous les cas une analyse ainsi effectuée demandera toujours beaucoup de temps, depuis des semaines jusqu'à plusieurs mois.

Pour étudier les germes, il faut les fractionner : la méthode est ici la même qu'en chimie pure, et l'on utilise l'action de la chaleur et de réactifs appropriés.

Si on chauffe successivement une eau à 50, 65, 80, 100 degrés, les différentes espèces n'ayant pas la même résistance vis-à-vis la chaleur, on conçoit qu'on

puisse, en ensemençant des plaques avec des prises d'essai faites à ces différentes températures, obtenir des cultures d'où certaines espèces sont complètement éliminées, en même temps qu'on développe certaines autres espèces qu'il eût été difficile de trouver par une culture faite sur gélatine à 24 degrés.

De la même manière, en ajoutant des quantités plus ou moins considérables d'un réactif déterminé dans un volume connu de gélatine ou de bouillon, on arrive à favoriser le développement exclusif d'un petit groupe d'espèces.

Pour découvrir les propriétés zymogènes d'un certain nombre d'entre elles on utilise le sucre, l'alcool, la glycérine, l'urée, etc.

Les produits de sécrétion seront caractérisés au point de vue chimique par des réactifs convenables, au premier rang desquels se trouvent les réactifs colorés, tournesol, etc.; ainsi les sels de plomb noircissent en présence des organismes de la fermentation sulfhydrique.

Enfin les microbes ou les produits de leur sécrétion inoculés permettent d'étudier les êtres pathogènes.

Classification des espèces. — Les microbes des eaux peuvent se classer en *aérobies* et *anaérobies ;* parmi ces derniers les uns peuvent néanmoins vivre au contact de l'air, les autres ne peuvent se développer qu'en l'absence de l'oxygène : ce sont les anaérobies parfaits. Leur étude ne peut se faire qu'en recouvrant les bouillons de culture ou la gélatine d'une couche de substance fondue interceptant l'accès de l'air d'une manière absolue. Le mélange suivant répond bien à la question :

Vaseline	98
Paraffine	2

Les cultures se font comme avec les autres espèces; seulement pour introduire les germes dans le milieu nutritif, il faut chauffer la matière à une température voisine de 45 degrés, suffisante pour fondre la couche protectrice. Pour retirer les colonies on découpe au moyen d'un tube, se comportant comme un emporte-pièce, un cylindre de substance qu'on chasse ensuite en soufflant par l'autre extrémité.

Il y a encore à signaler cette différence que les cultures d'anaérobies exigent cent fois plus d'eau que celles des espèces aérobies. Les anaérobies parfaits sont d'ailleurs peu nombreux.

Microbes zymogènes. — On appelle ainsi les ferments figurés dont le nombre va en augmentant à mesure qu'on les étudie avec plus de soin; tels sont les ferments lactique, butyrique, acétique, les microbes producteurs d'alcool, ceux qui transforment le soufre, le phosphore en composés hydrogénés, les ferments nitriques, etc. Leur recherche est surtout œuvre de chimiste, car l'emploi de matières convenables, celui de réactifs à dose variable permettent le développement de certaines espèces, en en faisant périr certaines autres. Les acides empêchent certains ferments de se développer, tandis que d'autres vivent en milieu acide, etc.

On peut, en se basant sur ces faits, séparer des espèces dont il est ensuite possible d'étudier le développement et les propriétés.

Espèces pathogènes. — Leur recherche est le but principal de l'analyse bactériologique des eaux; on est parvenu à en isoler un certain nombre dont l'action sur l'organisme n'est pas douteuse, quoique quelques discussions sur leur mode d'action se poursuivent; de ce nombre sont le bacille du tétanos, ceux du charbon, de la fièvre typhoïde ou d'Eberth, et enfin le fameux spirille de Koch.

Nous n'entrerons pas dans l'étude de ces différentes espèces, et nous donnons en terminant un modèle d'analyse micrographique d'eau qui permet d'embrasser d'un coup d'œil les éléments du problème.

ANALYSE MICROGRAPHIQUE DE L'EAU DE LA SEINE, PUISÉE A L'USINE DE CHAILLOT

(Miquel.)

ANALYSE QUANTITATIVE

Bactéries par centimètre cube. 397.500

Bactéries croissant sur la gélatine	312.400
— ne croissant pas sur la gélatine . . .	85.100
Total.	397.500
Bactéries aérobies.	334.000
— anaérobies.	63.500
Total.	397.500
Bactéries croissant de 20 à 40 degrés.	368.000
— — 40 à 55 —	26.500
— — 55 à 70 —	3.000
Total.	397.500

ANALYSE QUALITATIVE

Espèces pathogènes.	16.900
— zymogènes.	95.000
— chromogènes.	125.000
— vulgaires.	110.000
— indéterminées	50.600
	397.500

1° *Espèces pathogènes.*

Bacilles d'Éberth	2.800
Staphylocoques pyogènes.	10.700
Espèces phlogogènes	1.100
— septiques.	800
— non étudiées	1.600
	15.900

2° Espèces zymogènes.

Ferments de l'urée	10.300
— lactiques	8.000
— butyriques	2.400
— sulfhydriques	29.000
— de putréfaction	12.400
— non déterminés	32.300
	95.000

3° Espèces chromogènes.

Espèces jaunes	68.000
— orangées	2.500
— vertes	2.200
— rouges	35.600
— violettes	500
— bleuâtres	15.000
Couleurs intermédiaires	14.700
	123.000

4° Espèces vulgaires.

Micrococcus	61.500
Bacilles	24.800
Bactériums	20.300
Vibrions	1.200
Streptothrix	500
Divers	1.700
	110.000

5° Espèces indéterminées.

Espèces diverses	50.600

CHAPITRE III

GAZ DISSOUS DANS LES EAUX

EXTRACTION DES GAZ DE L'EAU. — **Méthode de M. Schlœsing.** — Quand on extrait les gaz de l'eau par l'ébullition, on rencontre un certain nombre d'obstacles. Il est en effet assez difficile de se débarrasser complètement de toute trace d'air adhérente aux vases, et d'empêcher d'autre part le passage d'une certaine quantité d'eau dans les cloches à gaz; enfin l'ébullition, facile à produire au début, devient de plus en plus violente au risque de briser l'appareil, à mesure que les gaz dissous sont en quantité plus faible.

L'appareil imaginé par M. Schlœsing obvie à ces différents inconvénients en effectuant l'ébullition dans le vide, ce qui permet d'opérer à une température assez basse, et en régularisant cette ébullition par un jet de vapeur d'eau bien exempte de gaz, envoyé au sein du liquide à analyser.

La partie dans laquelle est placé le liquide à analyser est constituée par un réfrigérant tubulé B (fig. 60) de deux litres environ de capacité et dont le col a été scellé à la lampe de manière à présenter une pointe fragile mais assez large P, dont nous verrons tout à l'heure l'usage. Dans la tubulure s'engage un bouchon qui laisse passer un tube de verre *t* qu'on peut, suivant les besoins, relever un peu ou faire plonger jusqu'au fond du ballon, et qui porte un caoutchouc muni d'une pince *p*. Ce caoutchouc sert à le mettre en relation avec un ballon *b* dans lequel on fera bouillir l'eau destinée à former le jet de vapeur qu'on enverra dans B.

L'introduction en B du liquide à analyser demande quelques précautions si l'on veut ne rien perdre des gaz qu'il contient. On commence par placer dans B une certaine quantité d'eau distillée, on la fait bouillir, le tube *t* étant relevé au-dessus du niveau du liquide, de manière à expulser l'air du ballon ; quand ce résultat est obtenu, on plonge le tube *t* dans ce qui reste d'eau et on continue encore l'ébullition pendant quelques instants; finalement on serre la pince *p* et on supprime le feu. Le ballon se trouve débarrassé de toute trace d'air et doit garder le vide.

On le tare alors et on le transporte à la source; là on plonge dans l'eau un tube droit muni à sa partie supérieure d'un robinet qu'on maintient fermé pendant l'immersion, en aspirant ensuite, on remplit le tube d'eau qui se maintient soulevée une fois le robinet refermé. On met alors en relation le caoutchouc

du collecteur avec l'extrémité du tube plongeant, en s'arrangeant de telle sorte que le raccord se fasse sans introduction d'air, on ouvre le robinet, puis lentement la pince, l'eau de la source pénètre dans le ballon en quantité voulue ; en abandonnant ensuite la pince à elle-même, on peut détacher le caoutchouc du tube droit qui le faisait communiquer avec la source ; il suffit enfin de porter de nouveau le ballon sur le plateau de la balance pour obtenir le poids de l'eau

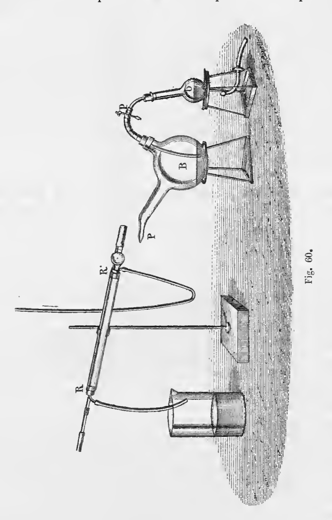


Fig. 60.

introduite. S'il s'agit d'une eau gazeuse, on devra aller puiser l'eau à une profondeur suffisante pour que le liquide recueilli n'ait pas été en contact avec l'atmosphère.

Cela fait, on relie le ballon par la pointe étirée et au moyen d'un caoutchouc avec un réfrigérant descendant R R' qui communique avec une trompe à faire le vide; on fait aussitôt fonctionner celle-ci de manière à vider complètement la

partie comprise entre P et la trompe; ce résultat obtenu on brise la pointe dans le caoutchouc, et la majeure partie des gaz est aussitôt entraînée dans un appareil spécial qui permet de les recueillir et que nous décrirons plus bas. Pour éliminer les dernières traces de gaz, on fait bouillir l'eau de *b;* quand l'air a été complètement expulsé, on adapte ce ballon au caoutchouc à pince et on desserre celle-ci; la vapeur se condense d'abord dans l'eau froide, élève peu à peu sa température et provoque bientôt une ébullition régulière à une température qui ne dépasse pas 25 à 30 degrés.

La trompe, qui n'a pas cessé de fonctionner, entraîne l'air et la petite quantité de vapeur qui correspond à cette température; mais la vapeur se condense dans le réfrigérant et l'eau qui en provient reflue dans le ballon, de sorte que le gaz est recueilli sans que l'éprouvette soit mouillée par des gouttelettes d'eau.

Il faut une demi-heure d'ébullition pour que l'opération soit terminée; on comprend qu'en donnant une certaine largeur à la pointe qu'on a brisée, on diminue les chances d'obstruction par l'eau condensée; on peut les restreindre encore en soudant au réfrigérant une boule capable de condenser tout le liquide qui en provient.

MESURE DES GAZ DÉGAGÉS. — Voluménomètre de M. Schlœsing. — La mesure de volumes de gaz un peu considérable se fait mal avec les éprouvettes ordinaires; l'appareil de M. Schlœsing permet au contraire d'arriver à une très grande exactitude. Ce savant mesure un volume quelconque de gaz en lui faisant occuper un récipient de volume déterminé une fois pour toutes, puis évaluant la pression et la température de manière à effectuer les corrections. Afin d'éviter toute incertitude sur l'état hygrométrique des gaz mesurés, il opère d'ailleurs toujours en présence d'eau en excès, c'est-à-dire à saturation.

La chambre à gaz V de l'appareil (fig. 61) a une capacité de 1 litre à 1 litre et demi, ses deux extrémités munies de douilles communiquent, l'une avec un tube vertical de verre *c*, l'autre, au moyen d'un tube capillaire, avec une cuve à mercure C'; cette dernière communication peut à volonté être établie ou interrompue au moyen d'une pince à vis *p*. Le tube *c*, long de 80 centimètres à 1 mètre, se recourbe à sa partie inférieure et communique par l'intermédiaire d'une deuxième pince à vis *p'* avec un tube vertical *a* qui vient s'ouvrir librement dans l'atmosphère, où il se termine par un petit entonnoir *e* constituant le point le plus élevé de tout l'appareil, et qui sert à introduire le mercure destiné tant à isoler le gaz à mesurer qu'à évaluer sa pression. Le tube *c* porte en outre un branchement latéral qui communique par une troisième pince *p''* avec un tube incliné *f* s'ouvrant sur un réservoir à mercure par une boule, qui servira à faire arriver les gaz extraits de l'eau et à mesurer.

Comme à un moment déterminé l'appareil doit être complètement rempli de mercure, quelques précautions sont nécessaires. Il faut d'abord que le réservoir V soit soutenu indépendamment du tube *c* auquel il est relié, et sur lequel il ne doit exercer aucune pression; à cet effet il traverse une cloche à douille renversée A, appuyée sur une solide tablette par l'intermédiaire d'un lit de ciment et coulé dans un collier métallique; d'autre part, le col de la chambre à gaz passe dans un bouchon qui ferme la douille de la cloche, et on a coulé du

ciment au fond de celle-ci, de telle sorte que la chambre est parfaitement supportée

Les tubes *a* et *c* sont soutenus à leur tour; vers le bas du tube *c*, chacun d'eux présente un étranglement saisi dans un godet de métal sur lequel il s'appuie exactement, toujours par l'intermédiaire de ciment. Les caoutchoucs

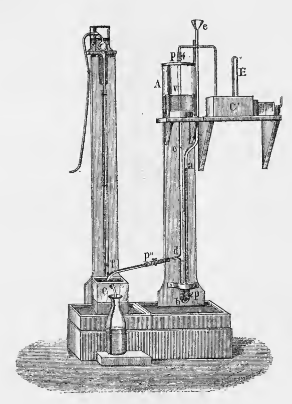


Fig. 61.

sur lesquels sont placés les pinces p' p'', et qui auront à supporter une pression considérable, sont entourés de gaines en toile qui les empêcheront de se gonfler; enfin, le raccord de la chambre à gaz avec *b* se fait avec une bague métallique fixée avec du mastic Golaz, en ayant la précaution de ne laisser entre les deux parties à réunir aucun vide où les gaz puissent venir se loger.

Remplissage de l'appareil. — Les pinces *p* et p' étant desserrées, on verse du mercure par l'entonnoir, de manière à dépasser la bifurcation *d*, puis on ouvre p'' et le mercure s'écoule dans *f;* quand l'air est complètement expulsé de ce tube, on serre p'' et on continue le remplissage jusqu'à ce que le mercure descende par le tube capillaire dans la cuve C', alors on serre *p* et on desserre p'' pour laisser écouler le mercure pendant que le vide se fait dans la

chambre à gaz V; les choses sont disposées de telle sorte que le niveau du mercure dans le tube *c* s'arrête en un point voisin d'un trait α qui limite la capacité de la chambre; on serre alors toutes les pinces, et l'appareil est prêt à recevoir le gaz.

Celui-ci est amené par la trompe sous la boule qui termine *f*, et qui sert à empêcher les pertes dans le cas d'un afflux gazeux trop rapide; la pince *p''* étant desserrée, le gaz pénètre dans le réservoir V, et on la serre quand il y est entièrement passé. On verse alors du mercure par *e* et l'on desserre *p'* pour laisser le métal monter dans *c* de manière à amener le niveau du gaz en α; à ce moment, on lit la dépression du mercure dans *a* sur une échelle dont le zéro est en α, on lit aussi le thermomètre plongé dans l'eau dont on a rempli la cloche et on relève la hauteur barométrique. On a tous les éléments nécessaires pour calculer le volume à 0 et 760.

Nous avons dit qu'on s'impose la condition d'opérer avec un gaz saturé d'humidité; on y arrive en introduisant par *f* de l'eau dans la chambre au moment du remplissage, de manière à rendre humides les parois de V; l'eau en excès s'échappe par le tube capillaire supérieur.

ANALYSE DES GAZ RECUEILLIS. — Eudiomètre de M. Schlœsing. — Le gaz recueilli et mesuré, il s'agit de l'analyser. M. Schlœsing a imaginé, pour le faire, un eudiomètre qui est le plus parfait des appareils de ce genre.

Son principe est celui de l'eudiomètre de Regnault: les résidus gazeux sont mesurés au moyen de la pression qu'ils acquièrent quand on leur fait occuper, à une température fixe, un volume qui est toujours le même; mais l'appareil de Regnault exigeait des manipulations longues et délicates, qu'il n'est pas besoin de faire avec celui de M. Schlœsing.

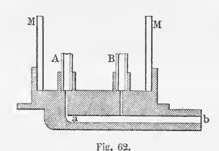


Fig. 62.

L'eudiomètre se compose toujours d'un réservoir à gaz A qu'on aperçoit à travers le manchon de verre MM' qui l'entoure (fig. 62); il est fixé sur un pied en fonte traversé par un canal *a b*, avec lequel communiquent, d'une part, un manomètre à air libre B placé à côté de la chambre à gaz; de l'autre, par le moyen d'un caoutchouc, un flacon à tubulure inférieure qu'on peut faire monter ou descendre au moyen de glissières entre lesquelles se meut la tablette qui le supporte et de vis qui permettent de le fixer en un point quelconque.

Le manomètre à air libre sert à mesurer la pression du gaz; on peut la faire

varier très rapidement ainsi que le volume en déplaçant le flacon; mais comme il serait difficile d'arrêter celui-ci exactement à une position telle que le mer-

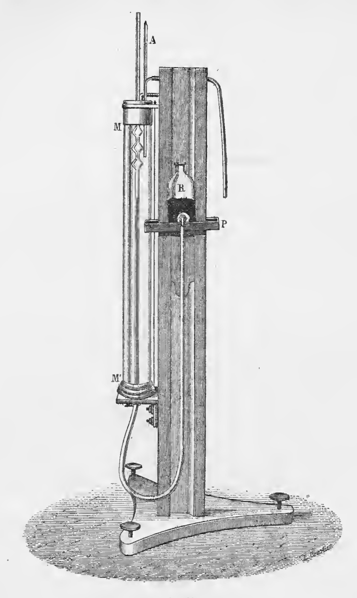


Fig. 63.

cure affleure exactement dans le mesureur à un point déterminé, M. Schlœsing a eu recours à un artifice particulier pour faire varier de faibles quantités le niveau du mercure. La planchette qui supporte le flacon n'est pas horizontale,

elle est inclinée de telle façon qu'entre ses deux extrémités il existe une différence de niveau de 5 millimètres; en déplaçant convenablement le flacon on pourra faire varier de cette quantité sa hauteur verticale, et cela par degrés

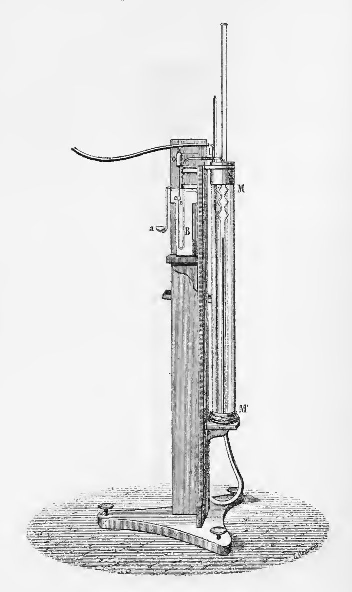


Fig. 63 *bis*.

insensibles en suivant dans ce déplacement une ligne plus ou moins inclinée par rapport à la ligne de plus grande pente du plan de la planchette.

Grâce à ce dispositif on arrive très vite et sans transvasement de mercure à

produire les deux affleurements nécessaires, l'un en bas, l'autre en haut du mesureur pour donner au gaz un volume constant.

Voyons maintenant comment on introduit et comment on retire du gaz de l'appareil. La partie supérieure du mesureur (fig. 63 *bis*) porte non pas un robinet, mais un tube capillaire relié à un autre tube également capillaire par un caoutchouc *t*. Ce dernier qui est recourbé à angle droit, vient plonger dans une cuve fixe B, et s'y recourbe de nouveau pour venir à 3 ou 4 centimètres au-dessous du niveau du mercure, comme une sorte de pipette à gaz. L'extrémité ouverte de ce tube *e* est rodée, et on peut la fermer au moyen d'un obturateur spécial *c* constitué tout simplement par une baguette de verre aplatie dont l'extrémité est garnie de caoutchouc; cette baguette porte un poids *o* qui lui permet d'enfoncer dans le mercure, et, quand elle ferme la pipette, elle est maintenue par une pince à ressort; elle demeure suspendue à un clou que porte l'appareil quand elle est inutile. Grâce au petit diamètre du tube capillaire, ce mode de fermeture est hermétique.

Supposons maintenant qu'après avoir fait subir à un gaz l'action d'un réactif déterminé, on veuille, après l'expulsion de celui-ci, mesurer le résidu. On amène l'éprouvette qui le contient sur la cuve B, on l'enfonce de manière à venir frapper l'extrémité de la pipette (nous supposons celle-ci ainsi que tout le mesureur plein de mercure), puis on descend le flacon à mercure; une aspiration se produit, le gaz passe tout entier dans le mesureur et le mercure monte derrière lui par le tube capillaire.

Lorsqu'il arrive au trait supérieur qui limite la chambre du mesureur, on met en place l'obturateur; si alors on continue à descendre le flacon de mercure, le ménisque reste immobile dans le tube capillaire, et on abaisse le flacon de manière à amener l'affleurement au deuxième point de repère; on fait ainsi occuper au gaz à mesurer le volume constant de l'appareil. Comme le manomètre porte une graduation en millimètres, une simple lecture donne la pression correspondante, et quant à la température, c'est celle de l'eau du manchon qu'on rend bien homogène en y lançant, par la partie inférieure, un courant d'air fourni par une trompe. Ce manchon peut être fait d'un tube de verre très large, il se fixe sur la monture de fonte au moyen d'un caoutchouc de diamètre approprié, et pour empêcher l'oxydation de la fonte qui aurait le grave inconvénient de mettre de l'oxyde de fer en suspension, et de rendre l'eau trouble, on supprime son contact avec l'eau au moyen d'une couche de mercure.

Le raccord du mesureur avec la pipette doit être fait avec beaucoup de soin. On rode les deux parties qui devront s'appliquer l'une sur l'autre, on les imprègne de sublimé et, le caoutchouc étant fixé sur l'une d'elles, on y fait pénétrer l'autre, et on ne fait la deuxième ligature qu'après avoir tendu le caoutchouc; celui-ci fait alors ressort et détermine l'adhérence presque parfaite en tous les points; grâce à la précaution qu'on a prise d'enduire de sublimé les surfaces en regard, le mercure, la première fois qu'il pénètre dans l'appareil, mouille parfaitement et remplit les moindres interstices. Avec la même précaution on assure l'adhérence complète de l'obturateur et de l'extrémité de la pipette.

En résumé, l'appareil de M. Schlœsing offre toutes les dispositions de celui

de Regnault dont il n'est qu'une modification ; mais il présente sur lui ce grand avantage d'être d'un maniement très rapide, et surtout d'une construction très aisée; avec lui l'analyse des gaz recueillis dans l'opération précédente ne présentera pas de difficulté; elle se fera par les méthodes développées ailleurs dans cette Encyclopédie (voir *Analyse des gaz*, par M. Ogier).

DOSAGE RAPIDE DE L'OXYGÈNE. — **Méthode de MM. Schützenberger et Gérardin.** — L'eau potable, exempte de matières organiques, contient toujours de l'oxygène en dissolution; une eau qui n'en renferme pas est certainement le siège de phénomènes d'oxydation dus à la présence de matières organiques et doit être rejetée de l'alimentation. Une méthode rapide de dosage de l'oxygène dans l'eau est donc un procédé indirect qui permet de s'assurer de l'absence de matières organiques.

La méthode que nous indiquons ici consiste à introduire dans un volume d'eau déterminé une solution titrée d'hydrosulfite de soude jusqu'à disparition totale de l'oxygène libre. La fin de la réaction est annoncée par la décoloration du liquide additionné de quelques gouttes de bleu Coupier, sur lequel l'hydrosulfite de soude n'agit que quand il est en excès, et qui ne subit aucune action de la part du sulfate de soude.

Préparation et titrage de la dissolution d'hydrosulfite. — Dans un flacon de 100 centimètres cubes, on introduit des fragments de feuille de zinc bien décapés, puis 10 centimètres cubes d'une dissolution de bisulfite de soude à 20° Baumé, enfin, assez d'eau pour remplir le flacon qu'on bouche et qu'on agite de temps à autre. Au bout d'une demi-heure la liqueur est bonne à employer; on la place alors dans une burette de Gay-Lussac, dont on a mouillé les parois et rempli la petite branche avec de l'huile. Pour puiser le liquide, on substitue au bouchon de verre du flacon un bouchon de liège percé d'un trou de la grosseur du bec de la burette, on y introduit celui-ci, puis aspirant par la grosse branche on remplit la pipette; l'huile surnage et protège contre l'oxydation l'hydrosulfite dont on amène le niveau au zéro de la graduation, on plonge alors le bec de la burette dans l'eau convenablement colorée, on verse doucement la liqueur en agitant, sans faire sortir le bec de la burette du liquide, et on continue jusqu'à décoloration. On note enfin le nombre de centimètres cubes employés et on procède immédiatement au titrage de la solution qui reste dans la burette.

A cet effet, on a préparé une solution de sulfate de cuivre ammoniacal susceptible de céder le dixième de son volume d'oxygène à l'hydrosulfite. On en prend 10 centimètres cubes qu'on verse dans une éprouvette et qu'on surnage d'une couche d'huile, et on recommence l'opération précédente avec les mêmes précautions jusqu'à décoloration. Les résultats des deux mesures permettent de calculer la teneur en oxygène de l'eau essayée.

CHAPITRE IV

ANALYSE DE L'EAU DE MER ET DES EAUX MERES DES SALINES

MÉTHODE DE M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — Cette analyse demande des soins extrêmes à cause de la présence d'un élément prédominant, le sel marin.

La première chose à faire quand on analyse une eau de mer, est d'en prendre la densité; pour cela on jauge avec soin un ballon de 300 à 400 centimètres cubes à col étroit, de 4 à 5 millimètres par exemple; ce jaugeage se fait à l'eau distillée ou au mercure et on prend le poids d'un même volume de l'eau qu'on analyse. On a soin de mesurer la température à laquelle on a pris la densité de l'eau.

Pour les eaux mères on peut employer le même procédé; mais il est souvent plus simple de prendre le degré aréométrique; on peut d'ailleurs, en cherchant directement la densité de deux mélanges d'eau et de sel, dont on connaît le degré aréométrique, graduer l'aréomètre que l'on emploie de façon telle qu'il donne la densité du liquide dans lequel on le plonge.

L'analyse des eaux mères des salines et celle des eaux marines se fait de la même façon; seulement dans le premier cas on doit rechercher le brome d'une manière toute spéciale.

L'eau de mer contient de 25 à 27 grammes de sel par litre, c'est-à-dire de 2,5 à 3 p. 100. Il semble donc qu'il suffirait d'en évaporer une petite quantité pour avoir un résidu notable; mais on ne peut effectuer cette évaporation à cause du chlorure de magnésium qui se décompose partiellement en produisant de l'acide chlorhydrique et de la magnésie. Pour opérer avec certitude il est nécessaire de procéder d'abord à quelques essais préliminaires.

Essais préliminaires. — 1° On met dans un verre à pied 10 centimètres cubes de la liqueur à analyser, on ajoute une goutte de chromate de potasse et on y laisse tomber goutte à goutte une dissolution neutre et titrée d'azotate d'argent jusqu'à ce que la couleur jaune du chromate vire au rouge. A ce moment tout le chlore du sel marin a été précipité à l'état de chlorure d'argent, et cette expérience fait connaître la quantité de nitrate qu'il faut ajouter pour que la précipitation soit complète.

2° Dans un deuxième verre contenant de même 10 centimètres cubes de liqueur, on ajoute de l'acide azotique et une dissolution titrée de nitrate de baryte jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de précipité; on opère à chaud dans une étuve, car la détermination par les liqueurs titrées de nitrate de baryte est délicate à cause de la difficulté avec laquelle le sulfate de baryte se dépose dans une liqueur neutre et froide; cette expérience indique la quantité de nitrate de baryte qu'il faut employer pour éliminer l'acide sulfurique.

Analyse. — Cela fait, on prend une quantité d'eau contenant de 1 à 2 grammes de matière solide, c'est-à-dire 40 à 50 centimètres cubes, qu'on mesure et qu'on pèse avec soin; on ajoute la quantité de nitrate d'argent nécessaire pour précipiter tout le chlore, puis de l'acide nitrique en excès et encore une goutte de nitrate d'argent; on sépare le chlorure d'argent par le filtre, et on le pèse. On verse ensuite dans la liqueur filtrée la quantité de nitrate de baryte convenable pour changer en sulfate de baryte le sulfate dissous, plus une goutte en trop, et on sépare le précipité.

Le chlorure d'argent est mis à part pour être analysé, car il est mélangé avec du bromure.

Après avoir séparé et pesé le sulfate de baryte, il faut le traiter par de l'acide azotique concentré, puis le laver pour s'assurer que son poids n'est pas diminué, ce qui arrriverait s'il avait retenu de l'azotate de baryte.

La liqueur séparée du sulfate de baryte ne contient plus ni chlore ni acide sulfurique, mais elle peut renfermer encore les sels suivants :

Nitrate de soude.
— de potasse.
— de chaux.
— de magnésie.
— de baryte (provenant de la goutte employée en excès).
— d'argent (id.).

On évapore à sec, et l'on reprend par l'eau les nitrates neutres que l'on évapore de nouveau dans une capsule de platine, avec 2 ou 3 grammes d'acide oxalique. On mouille ensuite les oxalates avec une dissolution d'acide tartrique, on évapore à sec et on calcine à une température peu élevée, pour éviter la fusion du carbonate de soude et de l'argent, mais assez longtemps pour que tout le charbon soit brûlé. On reprend par l'eau bouillante qui dissout les carbonates alcalins et laisse dans la capsule :

Carbonate de baryte.	Magnésie caustique.
— de chaux.	Argent métallique.

On reprend le résidu par de l'eau contenant quelques gouttes d'acide sulfurique, juste ce qu'il faut pour dissoudre la chaux et la magnésie et précipiter la baryte, et une trace d'acide chlorhydrique afin d'empêcher la dissolution de l'argent. On peut aussi reprendre par de l'acide acétique bouillant; la chaux et la magnésie sont dissoutes, tandis que la baryte et l'argent restent insolubles.

Les acétates de magnésie et de chaux sont traités par l'ammoniaque, puis par l'oxalate d'ammoniaque qui sépare la chaux. L'acétate de magnésie est évaporé à sec avec une goutte d'acide sulfurique, puis chauffé au rouge sombre, et on pèse le sulfate.

Les carbonates de potasse et de soude sont transformés en chlorures, puis pesés; on sépare les alcalis avec le chlorure de platine (p. 276).

Recherche du brome. — Le chlorure d'argent doit être examiné pour savoir s'il est mélangé avec du bromure; pour cela on place un poids connu du mélange de chlorure et de bromure dans une nacelle de porcelaine que l'on soumet à un courant de chlore dans un tube de verre, et on reçoit dans une lessive de potasse le mélange de chlore et de brome qui se dégage; cette lessive évaporée à sec et calcinée donne un mélange de chlorure et de bromure de potassium. On les dissout dans de l'eau où l'on fait passer un courant de chlore, et on ajoute de l'éther qui dissout le brome; à l'éther ainsi chargé de brome on ajoute une goutte de potasse pour former du bromure de potassium; enfin on évapore et on calcine. Le résidu traité dans un tube fermé, comme ceux de Faraday, par de l'acide sulfurique et du bioxyde de manganèse fournit du brome liquide si la matière primitive en contenait.

Si la recherche précédente a montré l'existence du brome, le filtre sur lequel se trouve le chlorure est desséché à l'étuve, on en détache le chlorure le mieux possible et on le met dans un creuset de porcelaine, puis on calcine le filtre à la température la plus basse possible et les cendres sont ajoutées au chlorure. On verse sur la masse une goutte d'eau régale et on évapore pour qu'il ne reste pas d'argent métallique; enfin on calcine le chlorure à une température qui l'agglutine sans le fondre et on pèse. Cela fait on emplit le creuset d'un mélange d'eau et de quelques gouttes d'acide sulfurique; on y plonge une lame de zinc pur provenant de la décomposition du blanc de zinc par le charbon, puis quand tout est décomposé on enlève la lame de zinc, on lave l'argent métallique par décantation et on le pèse. La réaction est la suivante :

$$\mathrm{Zn + SO^3, HO_{diss.} + AgCl = Ag + HCl + ZnO, SO^3_{diss.}} + [22,0 + 123,6 - 105,0 - 29,2].$$
$$[+ 11,4]$$

soit p le poids du mélange de chlorure et de bromure d'argent, p' celui d'argent; en appelant x et y les poids de brome et de chlore contenus dans le précipité, on les détermine par les deux équations :

$$x + \frac{188}{80} + y\,\frac{143,5}{35,5} = p,$$

$$x + y = p - p'.$$

On peut calculer facilement quelle influence peut avoir l'erreur d'un milligramme dans les pesées; elle est souvent assez considérable et ce procédé laisse une incertitude notable sur les valeurs de x et de y.

Il n'y a du reste lieu de rechercher le brome que dans les eaux mères des

salines, il est en général en trop petite quantité dans les eaux de mer pour qu'on puisse l'y reconnaître aisément. Toutefois certaines eaux, comme celles de la mer Morte peuvent être regardées comme des eaux mères; celles des salines contiennent jusqu'à 30 kilogrammes de bromure de potassium par mètre cube.

QUANTITÉ DE MATIÈRES SALINES CONTENUES DANS UN LITRE D'EAU DE MER

	MÉDITERRANÉE	MANCHE	MER MORTE
Chlorure de sodium	29,424	27,059	110,03
— de potassium	0,505	0,765	1,66
— de magnésium	3,219	3,666	16,96
Sulfate de magnésie	2,477	2,295	2,33 (magnésie et chaux)
— de chaux	1,357	1,406	
Carbonate de chaux et de magnésie	0,114	0,033	9,53
Bromure de magnésium	»	0,029	»
Chlorure de calcium	6,080	»	6,80
Bromure de sodium	0,056	»	»
Silice et matières organiques	»	»	2,00
	43,732	35,256	149,31

SIXIÈME PARTIE

ANALYSES VOLUMÉTRIQUES
OU PAR LIQUEURS TITREES

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS

Dans les analyses que nous avons indiquées jusqu'à présent, l'instrument essentiel qui nous a servi est la *balance*. — Après avoir effectué certaines transformations, formé certains précipités, nous avons toujours été amenés à faire une ou plusieurs pesées et c'est des nombres fournis par la balance que nous avons déduit la proportion de l'élément à doser.

A côté de la méthode en poids ou *gravimétrique*, comme on dit quelquefois, nous avons maintenant à indiquer une série de méthodes présentant ce caractère commun que, si la balance est encore indispensable, cet instrument n'intervient qu'à de longs intervalles, pour la préparation de liqueurs, peu nombreuses du reste, qui une fois obtenues permettent d'effectuer un nombre considérable d'analyses sans avoir à effectuer de nouvelles pesées. On donne à ces procédés d'analyse le nom de méthodes *volumétriques* ou par *liqueurs titrées*.

Tandis que dans la méthode en poids on tend, par l'introduction d'un réactif en excès (de manière à être sûr d'en avoir mis assez), à produire des précipités dont le poids servira à fixer la composition de la matière analysée; dans la méthode par liqueurs titrées, on apporte tous ses soins à n'introduire que la quantité de réactif juste nécessaire pour produire une transformation, et c'est de la quantité de réactif employé qu'on déduit le poids de substance transformée.

S'agit-il par exemple de doser l'argent dans une liqueur: par la méthode en poids, on ajoute un excès d'acide chlorhydrique ou d'un chlorure soluble, on rassemble le précipité qu'on lave, sèche, etc., pour le peser, et c'est du poids de ce chlorure qu'on déduit la quantité d'argent. Par la méthode volumétrique,

au contraire, on ajoute avec précaution à la dissolution d'argent une liqueur contenant par centimètre cube un poids exactement connu de chlorure soluble, en opérant assez lentement pour n'ajouter que juste la quantité nécessaire à la précipitation complète. Du volume de liqueur employée on déduit le poids de chlorure d'argent formé.

On conçoit qu'à condition : 1° d'opérer avec des dissolutions suffisamment étendues, dont la teneur, ou le *titre*, en réactif pur, soit bien déterminée; 2° de faire en sorte que le moment où la transformation à effectuer est complète soit marqué par un phénomène, tel qu'un changement de coloration, facile à apercevoir et susceptible de se produire sous l'influence d'un excès très faible de réactif, on puisse atteindre et même dépasser la précision des analyses en poids.

A cette précision vient se joindre la rapidité des dosages qui est la caractéristique de ce mode d'analyse; il supprime les nombreuses pesées, les filtrations, les lavages, les évaporations, etc., qui parfois rendent les analyses en poids si longues et si pénibles. C'est cette rapidité que Gay-Lussac avait en vue d'obtenir quand il inventait ou rendait pratiques les premiers procédés d'analyse volumétriques, dont l'industrie à laquelle ils étaient destinés avait un si pressant besoin, et par là l'illustre chimiste français a été l'un des plus grands bienfaiteurs de l'industrie chimique. Depuis lors les méthodes volumétriques se sont développées; l'industrie les a appliquées à presque tous ses dosages, et elles sont devenues les méthodes industrielles par excellence. En effet, dans une usine déterminée, on n'a à effectuer qu'un nombre très restreint de titrages, parfois un seul, mais il importe que le résultat en soit connu rapidement. L'analyse par liqueurs titrées atteint parfaitement ce but, elle permet d'effectuer des dosages répétés pendant le cours d'une opération et elle indique au praticien le moment précis où une transformation qu'elle permet de suivre dans ses diverses phases, est arrivée au terme voulu. Enfin grâce à son extrême simplicité elle peut être pratiquée par une personne qui n'a que des connaissances chimiques restreintes ou une habileté insuffisante pour effectuer les opérations délicates de l'analyse en poids.

Devant le succès considérable obtenu par ce nouveau procédé de dosage, succès qui dépassait certainement de beaucoup les espérances de ses inventeurs, ceux-ci ont étudié la question de plus près, et après avoir été d'abord presque exclusivement utilisé par l'industrie, il a pris place dans les laboratoires où il est maintenant d'un usage courant et peut rendre des services considérables. On a même peut-être dépassé le but, la simplicité séduisante de la méthode a conduit à l'appliquer à une foule d'analyses, et comme on n'a pas voulu sacrifier la précision des mesures, certains dosages sont difficiles et le procédé perd son caractère principal qui est la rapidité.

Nous diviserons cet exposé en quatre chapitres :

I. *Matériel employé dans les analyses volumétriques.*
II. *Préparation et conservation des liqueurs titrées.*
III. *Des réactifs colorés et des indicateurs.*
IV. *Diverses méthodes volumétriques.*

CHAPITRE II

MATÉRIEL EMPLOYÉ DANS LES ANALYSES VOLUMÉTRIQUES

Ce matériel est fort restreint ; il se compose de flacons et éprouvettes graduées pour préparer les liqueurs titrées ; de vases pour effectuer les essais ; de pipettes pour déposer dans ces vases des volumes connus des liqueurs à essayer, enfin de burettes graduées destinées à y verser les liqueurs titrées.

1° Ballons jaugés. — Pour préparer les liqueurs titrées, on se sert surtout de ballons jaugés de 2000, 1000, 500, 250 centimètres cubes, ceux de 1 litre étant de beaucoup les plus employés. Ils portent un trait fin de repère

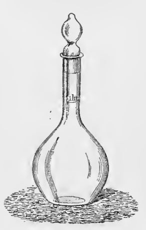


Fig. 64.

vers le bas de leur col, qui est étroit de manière à diminuer l'erreur de mesure, et assez long pour qu'on puisse agiter le liquide et rendre les dissolutions homogènes; ces ballons portent ordinairement un bouchon rodé à l'émeri.

On trouve dans le commerce des fioles toutes graduées (fig. 64), mais rarement avec assez d'exactitude; de plus les constructeurs indiquent rarement la température à laquelle la graduation a été effectuée, et dont la connaissance est pourtant indispensable pour la comparaison des mesures, de sorte qu'on ne peut se servir d'une fiole graduée qu'après l'avoir vérifiée; il est dès lors aussi simple de faire la graduation soi-même, ce qui est d'ailleurs facile. A cet effet on choisit deux fioles convenables, on les pose sur les plateaux d'une balance sensible : à côté de l'une d'elles on place 997gr,08 (pour une fiole de 1000 centimètres cubes), ce nombre représente ce que pèse un litre d'eau à 45° degrés en tenant compte de la perte de poids dans l'air tant du liquide que du métal qui constitue les poids, ces derniers étant supposés en laiton, et on fait équilibre

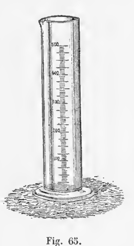


Fig. 65.

avec de la tare. Cela fait on enlève les poids et on remplit la fiole d'eau distillée à 15° environ (1 degré en plus ou en moins, n'amenant pas de perturbation sensible); le ballon contient alors exactement 1 litre à 15°, température qu'on adopte une fois pour toutes. On le place sur la table où se font les dosages, table qui doit être parfaitement horizontale, et on marque la partie inférieure du ménisque avec un papier gommé portant un trait fin. Il n'y a plus dès lors qu'à vider la fiole et à tracer au diamant tout autour du col le trait de repère, ce qui se fait à l'aide d'un tour sur lequel on centre le col du ballon.

On emploie quelquefois des éprouvettes pour la préparation des liqueurs titrées (fig. 65), leur diamètre considérable ne permet pas d'obtenir une précision aussi grande qu'avec les ballons à col étroit; en outre elles ne peuvent être fermées.

2° Vases à essais. — Les essais peuvent se faire dans des vases de forme quelconque; cependant on emploie le plus fréquemment, pour les réactions qui ne donnent pas lieu à la formation de précipité, des verres cylindriques ou

légèrement coniques (fig. 66) ; pour les essais comme ceux d'argent dans lesquels il se produit un précipité qui se rassemble par l'agitation, ils se font plus rapi-

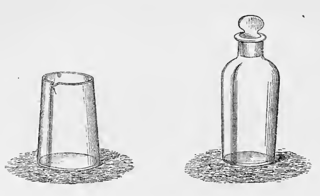


Fig. 66 et 66 *bis*.

dement quand on emploie des flacons bouchés à l'émeri (fig. 66 *bis*), dont le bouchon doit être rodé avec beaucoup de soin sur le col.

3° Pipettes. — Les pipettes destinées aux analyses doivent pouvoir puiser les liquides directement dans les flacons à col étroit qui les contiennent d'habitude. On évite ainsi de mélanger ces liquides avec les précipités qui peuvent se

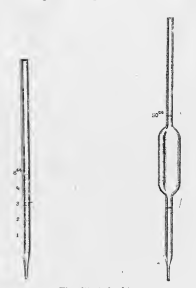


Fig. 67 et 67 *bis*.

former au fond des flacons, et qu'un transvasement agiterait, et aussi de mouiller le col des flacons où l'évaporation des solutions déterminerait un dépôt de cristaux que le liquide versé par le col dissoudrait ensuite.

S'il s'agit de pipettes de petites dimensions, on satisfait à cette condition en les prenant étroites, s'il s'agit de grandes pipettes (fig. 67 et 67 *bis*) on souffle vers leur milieu une partie fortement renflée portant au-dessous d'elle un tube de 15 centimètres environ qui permettra de puiser le liquide.

La capacité des pipettes varie de 1 à 150 centimètres cubes ; entre 1 et 20, elles sont faites le plus souvent d'un simple tube de verre divisé en dixièmes de centimètre cube.

La capacité inscrite sur la pipette correspond, ou bien au volume du liquide qui s'écoule depuis un trait marqué au-dessus du renflement jusqu'à un trait marqué au-dessous, ou bien à celui du liquide qui s'écoule d'un trait placé au-dessus de la partie renflée jusqu'à ce que la pipette soit complètement vide ; mais il faut définir ce que l'on entend par vider la pipette ; si l'on se borne à laisser couler le liquide, il en reste une certaine quantité adhérente à l'orifice d'écoulement ; il en est de même quand on souffle dans l'instrument, mais alors la quantité de liquide adhérente est moins grande ; enfin si après écoulement total du liquide on touche celui-ci avec l'extrémité de la pipette pour la relever aussitôt, il

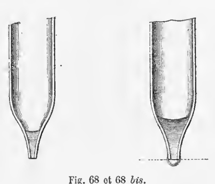


Fig. 68 et 68 *bis*.

restera encore du liquide à son extrémité, mais en quantité différente de celle qui y était primitivement retenue. Il est clair qu'il faudra adopter celle de ces trois manières de vider la pipette qui aura été suivie lors de sa graduation ; aussi les pipettes fournies par les constructeurs doivent-elles toujours être vérifiées en pesant leur contenu défini comme il vient d'être dit. Pour cela, on place un flacon sur la balance, on le tare et l'on y fait couler le contenu de la pipette depuis le trait supérieur de la jauge jusqu'au trait inférieur, ou suivant le cas depuis un trait déterminé jusqu'à l'orifice d'écoulement ; on bouche le flacon et on pèse l'eau. Du poids trouvé et de la température, on déduit au moyen des tables de dilatation de l'eau le volume de la pipette. En général, la capacité indiquée est exacte à 1 centigramme près, ce qui est suffisant ; s'il en était autrement, la pipette devrait être rejetée.

Enfin la manière de remplir une pipette n'est pas indifférente : si son extrémité plonge trop peu dans le liquide, on peut introduire des bulles d'air ; si on aspire trop vite, on peut faire dégager une partie de l'air dissous dans le liquide, et dans ces deux cas il se forme à la surface du liquide une mousse qui peut gêner dans la suite ; enfin la forme du ménisque, et par suite le volume de

liquide, sont variables avec la manière dont l'affleurement au repère a été obtenu. Pour éviter ces différents inconvénients, il convient de remplir la pipette en aspirant lentement jusqu'à ce que le liquide soit parvenu au-dessus du trait de jauge et de laisser ensuite écouler l'excès de la liqueur pour déterminer l'affleurement.

4° Des burettes. — Les burettes sont des instruments à l'aide desquels on laisse couler goutte à goutte les liqueurs titrées dans les liquides à essayer. Elles sont divisées en parties d'égale capacité, de sorte qu'en notant le volume de liqueur contenu dans la burette au commencement de l'essai et à la fin, on connaît le volume du liquide employé. Les burettes ont des formes très différentes; elles peuvent se ramener à deux types : celle de Mohr et celle de Gay-Lussac.

Burette de Mohr. — Elle consiste en un tube de verre aussi bien calibré que

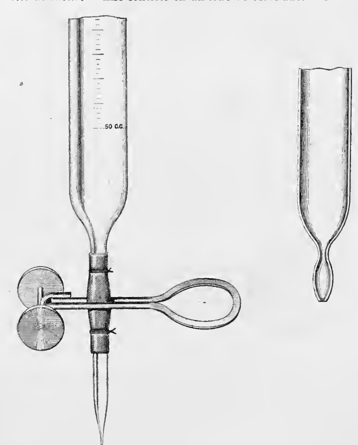


Fig. 69 et 70.

possible, divisé en cinquièmes ou mieux en dixièmes de centimètre cube, ce qui

correspond encore, avec les burettes ordinaires, à un intervalle de 2 millimètres environ entre deux divisions consécutives. La partie supérieure est légèrement évasée pour faciliter l'introduction des liquides; l'extrémité inférieure est étirée et terminée par une olive sur laquelle est placé un caoutchouc blanc ordinaire de 4 centimètres environ de longueur, dont l'autre bout s'applique sur un petit tube étiré en pointe à son extrémité libre et que la pression du caoutchouc suffit à retenir; c'est par là que s'écoulera le liquide de la burette maintenue verticale.

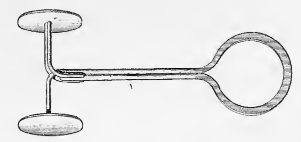


Fig. 71.

Pour déterminer ou arrêter l'écoulement, on saisit le caoutchouc dans une pince en fil de laiton (fig. 71). Pour fabriquer cette pince, on recourbe le laiton en un cercle de 10 à 11 millimètres de rayon pendant que les deux bouts du fil sont étendus suivant le prolongement d'un diamètre; l'un d'eux est recourbé et garni d'un bouton, l'autre est coupé de manière à se terminer au point où le premier se recourbe et on lui soude de chaque côté un fil pareil, courbé à angle droit; on réunit enfin ces deux dernières portions en soudant à l'extrémité un bouton. Pour augmenter l'élasticité de la pince ainsi construite, on aplatit

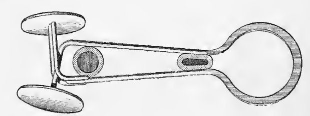


Fig. 72.

au marteau la partie circulaire, et pour empêcher toute adhérence avec le caoutchouc on entoure les bras de la pince avec du papier.

Cette pince produit la fermeture de beaucoup la meilleure; elle est bien préférable au robinet dont on garnit quelquefois la burette, et comme elle n'exige pas l'attention pour être serrée, on est toujours certain que la fermeture a été effectuée.

La burette est portée par un support vertical. Pour la remplir de liquide, on aspire par la partie supérieure, en plongeant la pointe dans le liquide à intro-

duire, et on termine le remplissage par la partie supérieure; l'affleurement au zéro s'obtient comme pour les pipettes.

Quand on doit effectuer un nombre considérable d'analyses, la capacité de la burette étant petite, on est fréquemment obligé de la remplir, ce qui constitue une perte de temps; d'autre part certains liquides, les dissolutions alcalines par exemple, ne peuvent être sans inconvénient maniés à l'air. Dans ces deux cas, on procède au remplissage à l'aide d'un dispositif très simple; le caoutchouc qui termine la burette s'applique, non pas sur elle, mais sur un tube en T dont la



Fig. 73.

barre transversale est verticale et dont la deuxième extrémité se rattache à la burette par un second caoutchouc; la branche horizontale du T est reliée par un caoutchouc et une pince à un flacon fermé renfermant le réactif et placé plus haut que la burette, de sorte qu'il suffit de desserrer la pince pour faire couler le liquide dans celle-là. Pour éviter l'action de l'air sur le liquide de la burette, il suffit de faire communiquer sa partie supérieure avec celle du flacon à réactif; à cet effet, celui-ci est fermé par un bouchon à trois trous dont l'un sert à établir la communication que nous venons de dire, tandis que les deux autres

laissent passer : 1° le siphon de remplissage qui reste amorcé tant que le flacon contient du réactif, à condition que sa petite branche descende jusqu'au fond du flacon; 2° un tube qui communique avec l'air extérieur par l'intermédiaire d'un vase rempli de potasse destinée à absorber l'acide carbonique. Le remplissage se faisant par la partie inférieure s'effectue dans les conditions les plus avantageuses.

Avant chaque lecture on attend un instant que le liquide qui mouillait les parois soit descendu, puis on adopte la partie la plus basse du ménisque comme point de repère; en l'éclairant convenablement, ou en se plaçant d'une certaine façon par rapport à l'éclairement dont on dispose, le ménisque concave formé par le liquide se détache en noir, il est parfaitement visible, de telle sorte que les lectures peuvent être faites avec beaucoup de précision.

La vérification d'une burette se fait, comme sa construction, en laissant écouler le liquide par la pince et en pesant l'eau écoulée, de 10 en 10 divisions par exemple.

On a modifié la pipette de Mohr de bien des façons; nous avons déjà dit ce qu'il fallait penser du robinet de verre remplaçant la pince; certains modèles présentent un perfectionnement : le remplissage se fait en appuyant sur une poire en caoutchouc et la mise au zéro est automatique, un trop-plein faisant refluer dans le récipient la liqueur titrée en excès.

La burette de Mohr est d'un usage très commode, elle n'est pas fragile, mais le caoutchouc qu'elle renferme la rend inapplicable avec les liqueurs telles que le permanganate de potasse, qui sont réduites par les matières organiques; enfin elle exige pour la précision des mesures une orientation particulière par rapport à la lumière incidente; ces deux inconvénients sont évités dans la burette de Gay-Lussac.

Burette de Gay-Lussac. — Cette burette (fig. 74), qui est de beaucoup la plus répandue, se compose d'un tube gradué de 25 centimètres environ de longueur et de 10 à 12 millimères de diamètre intérieur; à la partie inférieure est soudé un autre tube de 3 à 4 millimètres de diamètre qui remonte parallèlement au premier et se recourbe ensuite à angle droit. Ces dimensions sont celles d'une burette de 25 centimètres cubes, mais on en fait qui en contiennent 50 ; chaque centimètre cube est d'ailleurs divisé en 5 ou 10 parties égales.

La graduation, la vérification, le remplissage, s'effectuent comme pour la burette de Mohr ; les lectures se font sur la graduation sans se préoccuper du niveau dans le tube étroit où il est toujours plus élevé que dans le tube large par suite de la capillarité. Pour effectuer un dosage, on saisit la burette de la main droite vers le milieu de sa longueur, et on l'incline vers le vase qui contient la substance à analyser ; le liquide monte dans le tube étroit, atteint le sommet de la courbure et s'écoule goutte à goutte; pendant ce temps on agite de la main gauche le vase qui contient la liqueur à essayer, et sans relever la burette, on arrête l'écoulement au moment où la saturation est presque complète pour ne verser ensuite qu'une goutte de liquide. Il faut éviter de relever l'instrument, car alors la petite branche se désamorce et l'écoulement est plus difficile à obtenir de nouveau, parce qu'une goutte s'arrête fréquemment à l'extrémité du tube, vient le fermer, et

quand on parvient à la faire tomber, il arrive souvent que plusieurs gouttes s'écoulent coup sur coup, ce qui peut faire manquer l'opération si elle est près d'être terminée.

A la condition d'éviter de ramener l'instrument à la position verticale, la

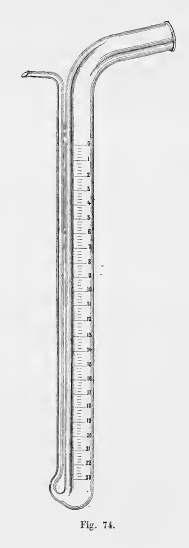


Fig. 74.

burette de Gay-Lussac est d'un usage très commode; on lui a reproché sa fragilité et on a proposé, pour la diminuer, un certain nombre de dispositifs dont l'usage ne s'est pas établi. On se contente habituellement de fixer entre les deux tubes, et tout en haut, un petit morceau de liège convenablement découpé pour empêcher l'effet de la pression de la main qui, agissant sur un long bras de levier, pourrait déterminer la rupture du petit tube à l'endroit où il est soudé au

gros. Si l'intervalle entre les deux tubes est un peu considérable, il est bon de de mettre un second liège vers le milieu de la hauteur.

Le défaut de la burette de Gay-Lussac n'est pas dans sa fragilité, mais plutôt dans sa capacité, qui exige, si l'on a un grand nombre de dosages à effectuer, un remplissage continuel, qu'on ne peut pas ici rendre presque automatique comme avec la burette de Mohr; mais cet inconvénient est largement compensé par la facilité des lectures, puisque l'on peut toujours donner à la burette une position convenable par rapport à la lumière incidente, quel que soit le point d'un laboratoire où l'on se trouve et aussi par ce fait que le caoutchouc n'entrant pas dans sa construction, elle peut servir avec des liquides quelconques, avec le permanganate de potasse en particulier.

CHAPITRE III

PRÉPARATION DES LIQUEURS TITRÉES

Différentes espèces de liqueurs. — Toute détermination volumétrique reposant sur l'emploi d'une ou de plusieurs liqueurs titrées, on comprend l'importance des méthodes qui permettent, ou bien de préparer des liqueurs d'un titre déterminé, ou bien de déterminer la quantité de substance pure que contient par centimètre cube une liqueur donnée. Le problème est en effet double : pour beaucoup d'essais, deux expérimentateurs différents, ou le même expérimentateur à deux reprises différentes, préparent des liqueurs de titre variable en s'imposant seulement de connaître ce titre avec exactitude; pour d'autres essais au contraire (alcalimétrie, chlorométrie, essais d'argent, etc.), il est commode d'opérer avec des liqueurs à titre fixe. Le problème n'est d'ailleurs double qu'en apparence, car on ne peut songer à se servir d'une liqueur sans en avoir vérifié le titre, surtout quand elle est préparée depuis quelque temps.

Liqueurs empiriques. — A l'origine, les liqueurs à titre fixe étaient faites de telle sorte qu'en opérant sur un nombre entier de grammes de la substance à essayer, elles indiquaient immédiatement la proportion en centièmes de l'élément cherché. On en fait parfois encore usage dans les établissements industriels, où l'on n'a souvent à doser qu'une seule matière ou un petit nombre de corps toujours les mêmes, et on évite de cette façon l'emploi de tables; les pesées se font par nombres exacts de grammes, et l'on obtient immédiatement en centièmes la quantité du corps à doser. Si, par exemple, on a une solution acide dont 100 centimètres cubes saturent juste 1 gramme de carbonate de soude pur, et si l'on pèse 1 gramme d'une soude de richesse inconnue, le nombre de centimètres cubes de l'acide employé pour la saturation donnera le nombre de centièmes de carbonate de soude pur que contient la soude essayée.

Mais cette liqueur ne peut plus servir pour le carbonate de potasse, et il faut avec ce mode d'opérer multiplier le nombre des liqueurs à titrer; aussi ne l'a-t-on conservé que pour les essais qui, comme ceux qu'on effectue à la Monnaie, sont d'un type unique; il évite tout calcul et donne immédiatement le titre des monnaies.

De semblables dissolutions prennent le nom de liqueurs *empiriques*, par

opposition aux liqueurs *systématiques* qui renferment par litre un poids de substance en rapport avec son équivalent, et qui permettent de réduire autant que possible, comme nous allons le voir, le nombre des liqueurs.

Liqueurs systématiques. — On appelle liqueur *normale* celle qui contient par litre un équivalent exprimé en grammes de la substance pure considérée.

On appelle liqueurs *décime*, *centime*, des liqueurs qui contiennent par litre $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{100}$ d'équivalent de substance pure.

Ces dénominations perdent malheureusement une partie de leur valeur originelle par le fait qu'on les applique parfois, comme dans les essais d'argent, à des liqueurs où la considération de l'équivalent n'intervient pas.

Un exemple fera bien comprendre l'avantage de ce système et les conditions de son emploi.

63 grammes d'acide oxalique cristallisé pur ($C^4H^2O^8, 4HO$) saturent exactement 56 grammes de potasse monohydratée (KO, HO). Si donc on dissout 63 grammes de cet acide dans un litre d'eau, on a une liqueur qui sature exactement :

1 équivalent de potasse caustique. .	(KO, HO)	= 56	grammes.
1 — de carbonate de potasse.	(KO, CO^2)	= 69	—
1 — de soude. .	(NaO, CO^2)	= 53	—
1 — de chaux	(CaO)	= 28	—

100 centimètres cubes du même acide oxalique satureront donc 5g,6 de potasse caustique; 6g,9 de carbonate de potasse; 5g,3 de carbonate de soude, etc.

Si alors on pèse 5g,6 de potasse monohydratée pure, par exemple, il faudra 100 centimètres cubes de notre liqueur acide pour la neutraliser; mais si elle n'est pas monohydratée, si elle contient plus d'eau, le nombre de centimètres cubes d'acide oxalique employés à la saturation indique la teneur centésimale en potasse monohydratée.

Prend-on 6g,9 de carbonate de potasse pur : ils sont exactement neutralisés par 100 centimètres cubes de notre acide oxalique ; avec le même poids d'un carbonate de potasse impur, le nombre de centimètres cubes employés donnera la teneur centésimale en carbonate pur. Si on voulait la teneur de ce carbonate en potasse monohydratée, il faudrait en peser 5g,6 ; pour avoir celle en acide carbonique, il suffirait d'en prendre 2g,2. Du carbonate de potasse passe-t-on au carbonate de soude : la même liqueur permettra des déterminations analogues en opérant sur 5g,3; 4 grammes; 2g,2, etc.

L'avantage des liqueurs normales et décimes telles que nous les avons définies ressort immédiatement de ce qui précède ; elles donnent lieu aux règles suivantes :

1° Avec les liqueurs normales on prend un poids de la substance à analyser égal au dixième de l'équivalent de l'élément cherché exprimé en grammes; le nombre de centimètres cubes employés indique immédiatement la teneur centésimale en cet élément.

2° Avec les liqueurs décimes on prend un poids de la substance à analyser

égal au centième de l'équivalent de l'élément cherché exprimé en grammes; le nombre de centimètres cubes employés indique la teneur centésimale en cet élément.

Diverses sortes de liqueurs. — Nous allons indiquer maintenant comment on prépare les principales variétés de liqueurs utilisées en analyse volumétrique; nous les diviserons en quatre catégories :

1° Liqueurs acides;
2° Liqueurs alcalines ;
3° Liqueurs salines;
5° Liqueurs diverses;

I. PRÉPARATION DES LIQUEURS ACIDES

Parmi les acides dont on peut avoir à préparer des liqueurs normales ou à apprécier le titre, les uns, en petit nombre, peuvent être facilement obtenus purs; d'autres sont tels que leur dosage par les procédés analytiques ordinaires est extrêmement facile; d'autres enfin ne rentrent dans aucune des deux catégories précédentes. L'acide arsénieux, l'acide oxalique peuvent être rapportés au premier groupe, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique au second, enfin l'acide nitrique au troisième; examinons successivement ces différents cas.

Acide arsénieux. — L'acide arsénieux dont on se sert pour la chlorométrie se trouve pur dans le commerce; une distillation effectuée en perdant les premiers produits qui pourraient contenir des traces de sulfure permet dans tous les cas de l'obtenir bien pur et vitreux; comme il n'est pas hygrométrique, il est facile d'en peser un poids bien déterminé : 99 grammes si on veut une liqueur normale, 49g,5 seulement si on veut une liqueur susceptible, en s'oxydant, de fixer un équivalent d'oxygène, enfin le dixième de ces nombres si on veut une liqueur décime. Cet acide étant peu soluble dans l'eau, on le dissout dans un alcali qui le transforme en arsénite jouissant des mêmes propriétés réductrices.

Pratiquement c'est toujours la liqueur décime correspondant à 1 équivalent d'oxygène que l'on prépare : on pèse donc 4g,95 d'acide pur en poudre, on le met dans un petit ballon avec 5 à 10 grammes de bicarbonate de potasse pur et à peu près 200 centimètres cubes d'eau, puis on laisse digérer en agitant souvent. La dissolution se fait peu à peu; quand elle est complète, on verse le liquide dans une fiole d'un litre, on lave le petit ballon où il a pu rester quelque parcelle inattaquée avec un peu de dissolution de bicarbonate de potasse, on verse ce liquide dans le flacon jaugé, on ajoute 20 à 25 grammes de bicarbonate alcalin, et finalement on remplit jusqu'au trait de jauge.

Acide oxalique. — Cet acide est solide, cristallisé et facile à obtenir pur. Celui qu'on trouve dans le commerce peut contenir de l'oxalate de chaux et un peu d'oxalate acide de potasse, mais le premier étant insoluble on s'en débarrasse facilement, et quant au second, voici comment M. Maumené conseille

d'opérer pour l'éliminer. On dissout l'acide à chaud dans une quantité d'eau telle qu'elle dépose de 10 à 20 p. 100 des cristaux primitifs en se refroidissant, on filtre la liqueur chaude, on la laisse cristalliser incomplètement, puis on décante les eaux mères et on évapore ; la très majeure partie des oxalates alcalins se trouve dans les premiers cristaux. En répétant deux ou trois fois cette opération on a un acide très pur, surtout si on a pris soin, lors de la dernière cristallisation, d'agiter continuellement la liqueur de manière à obtenir des cristaux très petits; on lave ceux-ci avec de l'éther qui élimine l'eau, et on les sèche.

L'acide oxalique ainsi obtenu étant parfaitement pur et non hygrométrique, on en pèse 63 grammes qu'on dissout dans un ballon d'un litre et on remplit celui-ci jusqu'au trait de jauge en opérant à 15 degrés.

Acide sulfurique. — Supposons qu'on veuille titrer un acide donné; s'il est concentré on l'étend d'eau, de dix fois son volume par exemple, et on en précipite un certain nombre de centimètres cubes par le chlorure de baryum. On chauffe la dissolution jusqu'à la faire bouillir quelques instants, puis on décante sur un filtre la liqueur qui surnage le précipité; on la remplace par de l'eau chaude, on décante de nouveau, on recommence deux ou trois fois cette opération et on fait tomber le précipité sur le filtre, et après l'avoir complètement lavé, on le dessèche, on le détache autant que possible du filtre qu'on brûle à part, on calcine le tout et on pèse. Du poids de sulfate de baryte ainsi obtenu, on déduit celui de l'acide contenu dans le volume de liquide employé et par suite le titre de la liqueur primitive.

Si l'on a en vue la préparation d'une liqueur normale, on prend 80 grammes par exemple d'acide pur du commerce, on étend son volume à 1 litre, on laisse refroidir la dissolution jusqu'à 15 degrés et on y dose l'acide; un calcul très simple apprend combien de centimètres cubes de ce liquide renferment 49 grammes d'acide pur (SO^3,HO). On les mesure dans une éprouvette graduée dont on verse le contenu dans un ballon d'un litre, on lave l'éprouvette à deux reprises pour verser les eaux de lavage dans le ballon, et on remplit celui-ci jusqu'au trait, à la température de 15 degrés. On s'assure par un nouveau dosage que cette liqueur correspond bien au titre voulu.

Liqueurs titrées acides en général. — Il est rare qu'on puisse opérer aussi simplement que nous venons de le faire avec les acides oxalique et sulfurique. Voici maintenant des procédés d'une application très générale, et qui donnent des résultats très exacts.

Procédé de M. Grandeau. — Il consiste à chercher le volume de liqueur acide nécessaire pour décomposer un poids connu de carbonate de chaux pur. L'emploi de ce corps est bien préférable à celui du carbonate de soude, et surtout à celui des dissolutions de potasse et de soude caustiques, en raison de la facilité avec laquelle on l'obtient pur et de son inaltérabilité.

Il convient de préparer soi-même le carbonate de chaux qu'on utilisera. A cet effet on dissout, comme l'a indiqué Deville, du marbre blanc dans de l'acide nitrique, on amène à sec, et on calcine dans une capsule de platine jusqu'à décom-

position commençante; on reprend alors par l'eau, on filtre et on verse la dissolution froide dans un excès de carbonate d'ammoniaque concentré. On décante, on verse le carbonate obtenu sur un entonnoir, dans la douille duquel on a placé une mèche de coton, on lave de façon à éliminer tout le nitrate d'ammoniaque, puis on fait sécher. On vérifie si le produit obtenu est pur, en en calcinant un poids déterminé et pesant la chaux qui reste. Le carbonate de chaux pur et sec est conservé dans des flacons bouchés.

Cela posé, supposons qu'on veuille déterminer la richesse d'un acide, par exemple de l'acide chlorhydrique du commerce. On commence par l'étendre en versant 100 centimètres cubes de cet acide dans un ballon d'un litre et remplissant avec de l'eau; puis on pèse 2ᵍ,5 de carbonate de chaux pur, on les dépose dans un verre à essai, et on fait tomber avec un peu d'eau les traces de carbonate qui pourraient rester dans la capsule où l'on a fait la pesée; on verse alors avec une pipette 10 centimètres cubes de liqueur acide, puis 10 autres centimètres cubes et ainsi de suite, jusqu'à ce que la dernière portion de liquide introduite ne détermine plus d'effervescence, et on note le nombre de centimètres cubes employés; supposons qu'il soit ici égal à 80. Prenant alors un vase à essai, pareil au premier, on y verse 80 centimètres cubes de la liqueur chlorhydrique, on ajoute dans chaque verre 2 ou 3 gouttes de tournesol, puis au moyen d'une dissolution de soude quelconque, contenue dans une burette, on neutralise l'acide libre dans chaque vase. Supposons qu'il ait fallu verser 77 centimètres cubes de liqueur alcaline dans l'acide pur et 15 dans l'autre; l'acide qui a décomposé 2ᵍ,5 de carbonate de chaux aurait été neutralisé par 62 centimètres cubes (77—15) de soude, et comme 80 centimètres cubes de liqueur chlorhydrique sont saturés par 77 centimètres cubes de soude, les 62 centimètres cubes de soude correspondent à $\frac{80}{77} \cdot 62 = 64{,}4$ centimètres cubes de liqueur chlorhydrique ; par suite 1 litre de celle-ci saturerait à son tour $\frac{2\,500}{64{,}4} = 38^{g}{,}825$ de carbonate de chaux.

Or 36ᵍ,5 d'acide anhydre (HCl) saturent 50 grammes de carbonate (CaO,CO^2), 38ᵍ,825 de carbonate correspondent donc à $\frac{36{,}5 \times 38{,}825}{50} = 28^{g}{,}346$ d'acide anhydre, ce qui fait pour l'acide du commerce essayé 283ᵍ,46 par litre.

Si l'on remarque qu'on a :

$$28{,}346 = \frac{36{,}5 \times 38{,}825}{50} = \frac{36{,}5 \times 2500}{50 \times 64{,}4} = \frac{36{,}5 \times 2500 \times 77}{50 \times 62 \times 80},$$

on en déduit en généralisant :

$$Q = \frac{120 \times E \times p \times S}{(S - S')\,V},$$

formule qui donne immédiatement la richesse d'un acide quelconque, en représentant par :

Q la richesse par cent. cube, exprimée en grammes d'acide anhydre.
E l'équivalent de l'acide.
p le poids de carbonate de chaux employé.
S, S′ les volumes de soude qui neutralisent les deux liqueurs.
V le volume de liqueur acide employé.

Ce procédé étant uniquement basé sur la loi des équivalents, la pureté des acides employés est sans influence, et on peut se servir des acides du commerce pour faire d'excellentes liqueurs titrées. Nous verrons, à propos de l'alcalimétrie, qu'on emploie des liqueurs acides, titrées avec du carbonate de soude préalablement titré lui-même ; ce procédé est d'une application restreinte, mais l'usage l'a consacré ; il ne présente d'ailleurs aucun des avantages du titrage au carbonate de chaux.

Procédé de M. Schlœsing. — M. Schlœsing titre ses liqueurs par la chaux. Voici comment il procède :

Supposons qu'il s'agisse de préparer une liqueur sulfurique contenant par litre 5 grammes d'acide anhydre environ :

On pèse : acide sulfurique pur. . . . . 61g,3.
On étend d'eau distillée jusqu'à . . . . 10 litres.

Pour titrer la liqueur obtenue qui répondrait à la question si l'acide pur du commerce était monohydraté, ce qui n'arrive jamais, on pèse dans un creuset de platine un poids de carbonate de chaux pur, préparé comme nous l'avons indiqué, tel qu'il corresponde à un volume connu, 200 centimètres cubes par exemple, de liqueur acide pure. Dans le cas qui nous occupe on prendra 1g,250 de ce carbonate ; on le chauffe alors au rouge blanc et on pèse de nouveau ; puis on verse la chaux obtenue dans un ballon bien sec, on reporte le creuset sur la balance et on le pèse une dernière fois ; on a ainsi le poids de chaux contenu dans le ballon, soit par exemple, 0g,688. On verse rapidement une petite quantité d'eau sur cette chaux en inclinant le ballon de manière à éviter les projections, et l'on y ajoute 200 centimètres cubes de la liqueur acide.

Ce volume de liqueur doit contenir 1 gramme d'acide sulfurique anhydre, quantité équivalente au poids de chaux que devait donner le carbonate employé, puisque c'est de cette manière que ce poids de carbonate a été choisi. Si donc l'acide sulfurique était monohydraté, ce qui n'est pas, si aucune parcelle de chaux n'était restée adhérente au creuset, ce qui n'arrive jamais, la neutralisation serait exactement obtenue. Il n'en est rien, comme on s'en assure en introduisant dans la liqueur un peu de tournesol ; il prend une teinte bien franche, le plus souvent bleue, mais qui peut être rouge si l'on a perdu beaucoup de chaux et si l'acide est bien près d'être monohydraté.

Examinons successivement ces deux cas :

Premier cas : la liqueur est bleue. — La quantité d'acide introduite est trop faible : on continue donc à en verser au moyen d'une burette, et, pour être bien certain que toute la chaux est sulfatée, on en ajoute un excès de manière

à obtenir une liqueur franchement rouge. Supposons qu'on ait été ainsi amené à ajouter 12 centimètres cubes de liqueur acide, il faut maintenant déterminer quelle est la quantité de ce liquide qui a produit la neutralisation. A cet effet, on prépare une liqueur de chaux qu'on titre par rapport à la liqueur sulfurique : supposons par exemple que 10 centimètres cubes de celle-ci correspondent à 15 centimètres cubes de liqueur calcique. On remplit alors une burette avec cette dernière, on en verse goutte à goutte dans le vase à essai de manière à neutraliser exactement l'acide sulfurique ajouté en trop ; cette neutralisation est bien plus facile à obtenir que n'aurait été celle de la chaux par l'acide sulfurique, puisqu'elle se produit entre deux liquides, en sorte qu'en ayant l'air de compliquer un peu le dosage, on gagne du temps. Admettons qu'on ait été conduit à employer 6 centimètres cubes de liqueur calcaire, ils correspondent à 4 centimètres cubes de liqueur sulfurique, de sorte que du volume de cette dernière primitivement introduit, 8 centimètres cubes seulement ont été utilisés pour neutraliser exactement la chaux.

En résumé, 208 centimètres cubes de la liqueur acide que nous avons préparée neutralisent $0^{g},688$ de chaux; par suite, 1 litre de cette liqueur contient $\frac{688 \times 40}{208 \times 28} = 4^{g},725$ d'acide sulfurique anhydre.

Deuxième cas : la liqueur est rouge. — Ce cas, moins fréquent que le premier, est encore plus simple : on ajoutera goutte à goutte de la liqueur calcaire jusqu'à amener la neutralisation ; supposons qu'on en ait ajouté 9 centimètres cubes, ils correspondent à 6 centimètres cubes de liqueur acide ; par suite des 200 centimètres cubes introduits primitivement, 194 seulement étaient nécessaires, et le titre en acide anhydre d'un litre de liqueur acide est alors $\frac{688 \times 40}{194 \times 28} = 5^{g},341$.

Les deux méthodes par le carbonate de chaux et par la chaux reviennent au fond l'une à l'autre : elles sont d'un emploi très général et permettent d'obtenir rapidement des liqueurs titrées avec une grande exactitude; elles ne supposent pas la pureté des acides employés et par là évitent des manipulation longues comme celles que nous avons indiquées à propos de l'acide oxalique dont le dosage est ainsi plus rapide.

II. LIQUEURS ALCALINES

La difficulté de l'emploi des liqueurs alcalines réside surtout dans la préparation et dans la conservation d'alcalis non carbonatés.

Préparation des alcalis. — *Potasse et soude.* — Méthode de Wöhler. — Les potasse et soude pures de commerce renferment toujours une certaine quantité de carbonates, qui se produisent surtout pendant la concentration de ces alcalis; aussi est-il préférable de les préparer soi-même par la méthode de Wöhler. Pour la potasse on chauffe dans un creuset de cuivre, au

rouge naissant, une partie d'azotate de potasse, qu'il est facile d'obtenir pur, avec 3 parties de rognures de cuivre : on obtient ainsi un mélange de potasse et d'oxyde de cuivre que l'on reprend par l'eau ; on laisse déposer la liqueur dans un vase fermé, on la décante ensuite dans un autre vase qu'on ferme aussitôt, et on a une dissolution de potasse pure ne contenant ni cuivre ni azotate. S'il s'agit d'une dissolution de soude, on peut encore partir de l'azotate, et Wöhler recommande de le calciner avec du bioxyde de manganèse : il suffit ensuite de reprendre par l'eau pour avoir, par décantation, une solution de soude pure.

Ammoniaque. — L'ammoniaque s'obtient facilement pure et absorbe moins rapidement l'acide carbonique que les deux alcalis précédents.

Chaux. — *Baryte.* — *Strontiane.* — Pour ce qui est des terres alcalines, leur préparation ne présente pas de difficulté sérieuse.

On prépare la chaux en calcinant son carbonate pur obtenu, comme nous l'avons dit (p. 149); pour la baryte et la strontiane, on se contente de dissoudre les oxydes purs tels que les livre le commerce.

Titrage des alcalis. — La chaux, la baryte, la strontiane dissoutes se titrent facilement par les procédés ordinaires d'analyse. Pour la baryte, par exemple, on dose la quantité de sulfate que peut donner un volume déterminé de la liqueur, en observant les précautions habituelles.

Pour un alcali, potasse, ammoniaque ou soude, la méthode de dosage ordinaire serait d'une application plus délicate, aussi préfère-t-on comparer ces alcalis à des liqueurs acides titrées par un des procédés précédents.

Pour titrer une solution alcaline, on commence donc par préparer une dissolution acide d'un titre connu, une liqueur sulfurique, par exemple, et on cherche le nombre de centimètres cubes de cette liqueur qu'il faut ajouter à un volume connu de la liqueur alcaline pour produire la saturation ; du titre de la liqueur acide on déduit celui de l'alcali. Cette manière d'opérer présente d'ailleurs les mêmes avantages que le titrage des acides avec le carbonate de chaux ; elle fournit plus rapidement qu'aucune autre un titre exact, et cela indépendamment des impuretés que pourrait contenir la liqueur essayée.

III. LIQUEURS SALINES

Les liqueurs salines utilisées en analyse sont assez nombreuses ; nous indiquerons seulement les plus fréquemment employées.

Carbonate de soude. — Gay-Lussac a fait de la liqueur normale de carbonate de soude le point de départ de sa méthode alcalimétrique. Pour préparer cette liqueur normale, on prend du carbonate de soude pur du commerce, qu'on purifie au besoin par de nouvelles cristallisations ; on le sèche d'abord à l'air, ensuite dans une étuve, puis on le chauffe fortement dans une capsule de platine jusqu'à ce qu'il n'émette plus de vapeur d'eau, et enfin on le laisse

refroidir sous une cloche contenant une substance desséchante. On en pèse rapidement alors un équivalent, c'est-à-dire 53 grammes, qu'on dissout dans un grand vase à précipiter, parce qu'il serait incommode d'introduire directement cette poudre dans un ballon de 1 litre. On verse la solution dans le ballon, on y ajoute les eaux qui ont servi à laver successivement plusieurs fois le vase à précipiter, puis on verse de l'eau de manière à compléter à 15 degrés un litre de liqueur. On vérifie d'ailleurs le titre de cette dernière avec une liqueur acide récemment préparée.

Sel marin. Les solutions de sel marin habituellement employées sont empiriques. On appelle, contrairement à la définition générale, *liqueur normale salée*, une solution dont un litre est capable de précipiter 10 grammes d'argent pur et contient par suite $\frac{585}{108} = 5^{g},414$ de sel marin pur. La préparation d'une telle liqueur est facile à réaliser en s'imposant la première condition, mais il n'en serait pas de même si on voulait l'obtenir en cherchant à satisfaire à la seconde; les cristaux de sel retiennent en effet toujours une petite quantité d'eau interposée qui ne disparaît qu'à température élevée. On ne peut pas avoir recours à la fusion du sel, qui lui donne une réaction faiblement alcaline; on est donc obligé de préparer des dissolutions de sel pur à peu près au titre voulu, et de les amener ensuite à ce titre exact par un titrage suivi d'une addition d'eau ou de liqueur salée plus concentrée. Voici alors comment on opère :

On fait une dissolution saturée de sel marin à froid, en laissant l'eau et le sel en contact pendant 24 heures environ et agitant de temps en temps; on la filtre, puis on en pèse $541^{g},4$ que l'on mélange avec une quantité d'eau ordinaire suffisante pour faire exactement 25 litres. Ce poids est choisi de telle sorte que, si l'on avait opéré exactement à 15 degrés, 100 centimètres cubes de la liqueur précipiteraient exactement 1 gramme d'argent; elle est donc bien près d'être la liqueur normale. Pour évaluer son titre exact et la rectifier, on en verse 100 centimètres cubes dans une solution nitrique d'un gramme d'argent pur, et on rassemble le chlorure d'argent formé. Le titre de la liqueur salée étant toujours trop faible, on verse goutte à goutte dans l'essai une liqueur décime salée qu'on peut préparer sur-le-champ au moyen de la liqueur à titrer, suffisamment exacte pour cet usage.

Supposons qu'il ait fallu ajouter 6 centimètres cubes de cette liqueur décime pour précipiter tout l'argent; la quantité de liqueur saturée à ajouter à la liqueur salée est précisément celle qui se trouve dans ces 6 centimètres cubes de liqueur décime, c'est-à-dire dans $0^{cc},6$ de liqueur normale. Or, celle-ci a été faite avec $541^{g},4$ de sel pour 25 litres, ou $\frac{541,4}{25000} = 0,02165$ par centimètre cube, et 0,01299 pour $0^{cc},6$; il faut donc ajouter aux $24^{lit},9$ de liqueur restante $0,01299 \times 249 = 3^{g},23$. On verse cette quantité de liqueur salée saturée dans ce qui reste de liquide, et on fait un nouvel essai qui sera exact à $\frac{1}{2}$ millième près.

La liqueur décime salée s'obtient au moyen de 100 centimètres cubes de liqueur normale, dont on étend le volume à 1 litre.

Nitrate d'argent. — Pour titrer une liqueur d'argent on peut faire usage d'une liqueur salée titrée si on en possède une; dans le cas contraire, on pèse le chlorure d'argent que peut donner un volume connu de la liqueur.

Liqueur décime d'argent. — On a besoin pour les essais d'argent d'une liqueur contenant par litre 1 gramme d'argent. On la prépare en dissolvant ce poids de métal pur dans quelques gouttes d'acide nitrique, et étendant à 1 litre après avoir préalablement chassé les vapeurs nitreuses au moyen d'un courant d'air. On voit, d'après la composition de la liqueur décime salée précédente, que ces deux dissolutions doivent se précipiter exactement volume à volume, ce dont il est facile de s'assurer.

Permanganate de potasse. — On trouve ce sel bien pur dans le commerce, en belles aiguilles dichroïques qui se conservent très bien, surtout à l'obscurité. Les liqueurs titrées sont ou des liqueurs quelconques dont on évalue le titre au moment de s'en servir, ou des liqueurs systématiques. C'est ainsi que, pour le dosage des substances organiques dans les eaux, on emploie une liqueur au millième qu'on prépare en dissolvant 1 gramme de permanganate dans 1 litre d'eau. Pour certains essais, comme ceux de fer, il peut être avantageux d'avoir des liqueurs à titre déterminé à l'avance; on le rapporte alors au fer et on prépare une liqueur telle qu'un litre corresponde à 10 grammes de fer sous la forme de protoxyde. Comme 1 équivalent de permanganate ($Mn^2O^7, KO = 158$) en oxyde 10 de protoxyde correspondant à $28 \times 10 = 280$ de fer, 10 grammes de fer seront oxydés par $\frac{158}{28} = 5^{g},642$ de permanganate; on dissout donc ce poids de sel dans un litre d'eau, pour la liqueur normale, et la liqueur décime en contient par conséquent $0^{g},564$.

La dissolution du sel pesé ne doit pas être faite dans le ballon jaugé, car elle est tellement colorée qu'on ne saurait pas quand le permanganate est dissous en totalité; on le met dans un verre à précipité à bec avec une certaine quantité d'eau, on agite, et au bout de quelque temps on verse la dissolution dans le ballon jaugé; on verse dans le verre une nouvelle quantité d'eau, on agite de nouveau, on décante la liqueur dans le ballon et on recommence cette opération jusqu'à ce que le liquide obtenu soit incolore; on ajoute alors de l'eau de manière à remplir le ballon jusqu'au trait de jauge.

Pour titrer la dissolution de permanganate, on a proposé un nombre considérable de procédés; nous n'indiquerons ici que l'emploi de l'acide oxalique, du sulfate double de fer et d'ammoniaque, et du fer métallique.

Titrage de la solution de permanganate de potasse. — 1° *Emploi de l'acide oxalique* — On prend un poids déterminé d'acide solide purifié comme nous l'avons dit (p. 145), on le dissout dans beaucoup d'eau additionnée d'une quantité assez notable d'acide sulfurique, on chauffe vers 35 ou 40 degrés et on verse peu à peu le permanganate à l'aide d'une burette. Au début, l'oxydation est assez lente à se produire, mais elle a lieu néanmoins au bout de quelques instants:

$$5 C^4 H^2 O^8 + 2(Mn^2 O^7, KO) + 6(SO^3, HO) = 2 KO, SO^3 + 4(MnO, SO^3) + 16 HO + 20 CO^2$$

la réaction s'accélère bientôt et il arrive un moment où la couleur de chaque goutte qui tombe disparaît presque instantanément; on continue à verser la liqueur avec précaution jusqu'à ce que la dernière goutte ajoutée colore l'essai. De la quantité de permanganate employée on déduit son titre, en remarquant que 5 équivalents d'acide oxalique ($5 C^4 H^2 O^8 = 450$) en réduisent 2 [2 ($Mn^2 O^7$, KO) = 316] de permanganate de potasse.

2° *Emploi du sulfate double de fer et d'ammoniaque.* — Le sulfate de protoxyde de fer étant très facilement oxydable, on préfère employer le sulfate double de fer et d'ammoniaque qu'il est facile de préparer pur, et qui se conserve indéfiniment sans altération. On le prépare en mélangeant deux dissolutions chaudes de sulfate de fer et de sulfate d'ammoniaque, auxquelles on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique; on s'arrange de manière à obtenir un mélange assez concentré pour que la cristallisation s'effectue pendant le refroidissement, et on agite constamment pendant qu'il s'opère, de façon telle que le sulfate double se dépose en cristaux très petits faciles à égoutter ou à essorer, et qu'on finit de sécher dans une étuve à température très peu élevée.

Le sel correspond alors très exactement à la formule (FeO, SO^3) (AzH^4O, SO^3) + 6 HO, et contient exactement $\frac{1}{7}$ de son poids de fer. Quand on a préparé une quantité notable de ce composé, on peut d'ailleurs vérifier que ce rapport est exactement obtenu en dissolvant d'une part $0^g,1$ de fer pur dans de l'acide sulfurique, de l'autre $0^g,7$ de sel, et constatant que les deux liqueurs sont susceptibles de décolorer exactement la même quantité d'une solution quelconque de permanganate. Le sulfate double peut être utilisé jusqu'à la fin, car il se conserve indéfiniment sans altération, même dans des flacons non bouchés.

Pour titrer la liqueur qui correspond à 10 grammes de fer par litre, on pèse $0^g,7$ de sel double qu'on dissout dans l'eau et qui, si le titrage du permanganate est exact, doivent décolorer exactement 10 centimètres cubes de liqueur.

3° *Emploi du fer.* — Enfin le fer lui-même peut être employé au titrage; mais il est fort difficile d'avoir du fer pur, et d'éviter, lors de la dissolution, la formation de peroxyde. En général, on n'a pas recours au fer chimiquement pur : on prend simplement du fil de fer bien doux, comme celui qui sert à monter les fleurs artificielles, et qui contient aux environs de 0,4 p. 100 de substances étrangères; le fil de clavecin, qu'on a quelquefois recommandé, ne convient en aucune manière, étant trop aciéré. On pèse $0^g,25$ environ de fil bien décapé, et on le dissout dans l'acide sulfurique étendu à l'abri du contact de l'air, condition indispensable à remplir en raison du temps considérable que nécessite cette dissolution (environ un quart d'heure).

Un dispositif bien simple permet d'y arriver: Deux ballons, l'un d'un quart de litre environ, l'autre un peu plus petit, sont placés côte à côte sur deux becs de Bunsen. Le plus grand porte un bouchon au travers duquel passe un tube recourbé deux fois à angle droit et qui, partant de la partie supérieure du col,

va se terminer près du fond du petit ballon, dans lequel on verse de l'eau distillée qui fera fermeture hydraulique. Dans le grand ballon on laisse tomber le fil pesé, avec 1 gramme environ de bicarbonate de soude et 50 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu, puis on met immédiatement le bouchon. L'acide carbonique balaie rapidement l'air de l'appareil qui se dégage à travers l'eau du petit ballon; la dissolution du fer s'effectue et on la facilite en chauffant doucement jusqu'à l'ébullition tout en faisant également bouillir l'eau du petit ballon; quand la dissolution du métal est complète, on baisse la flamme sous le grand ballon; l'eau du petit y pénètre lentement et il est possible, en manœuvrant convenablement les deux flammes, et prenant garde à ne pas laisser rentrer d'air par le tube (il suffit de maintenir son orifice immergé par l'introduction d'eau bouillante dans le petit ballon à mesure que celui-ci se vide), d'obtenir une dissolution de fer effectuée à l'abri de l'air. On la laisse refroidir jusqu'à la température ambiante, on la verse dans un vase à essai, on lave le ballon avec de l'eau distillée bouillie, on ajoute les eaux de lavage au liquide primitif et on dose le fer au moyen du permanganate à titrer. Il suffit de diviser le nombre de centimètres cubes employés par le poids du fer pur dissous, soit 0,996 du fil pesé, et l'on obtient le titre, c'est-à-dire la quantité de fer à l'état de protoxyde que peut oxyder 1 centimètre cube de cette solution.

IV. LIQUEURS DIVERSES

Nous n'examinerons ici que la préparation et le titrage des solutions d'iode; les autres liqueurs seront indiquées à chaque article spécial (Hydrotimétrie, etc.).

Iode. — On peut l'avoir bien pur après un certain nombre de sublimations. Pour faire une liqueur normale, on en pèse 12g,7 sur un verre de montre, on les fait tomber dans un flacon d'un litre et on ajoute environ 18 grammes d'iodure de potassium dissous dans 200 centimètres cubes d'eau, en lavant le verre de montre avec une partie de cette dissolution. On laisse l'iode se dissoudre à froid, on ajoute 500 centimètres cubes d'eau et on agite de nouveau pour absorber les vapeurs d'iode, puis alors seulement on remplit le ballon d'eau jusqu'au trait.

Cette dissolution étant relativement concentrée, on peut en préparer d'autres plus étendues avec $\frac{1}{4}$ ou $\frac{1}{5}$ de la liqueur précédente.

On s'assure que l'iodure de potassium employé est exempt d'iodate en versant un peu d'acide chlorhydrique dans sa dissolution additionnée d'empois d'amidon : celui-ci ne doit pas bleuir.

CHAPITRE IV

CONSERVATION DES LIQUEURS TITRÉES

Les liqueurs une fois préparées doivent être conservées dans des conditions qui assurent autant que possible la constance de leur titre ; les précautions à prendre pour cela dépendent de la nature de la dissolution et de la fonction chimique de la substance dissoute. Il est évident par exemple qu'on doit conserver les dissolutions alcalines à l'abri de l'acide carbonique de l'air.

Chaque liqueur doit porter une étiquette indiquant sa nature, l'époque de sa préparation et le procédé qui a servi à la titrer quand celui-ci n'est pas unique.

Certaines d'entre elles, comme celle de permanganate, se reconnaissent facilement à leur couleur; il est bon, toutes les fois que cela est possible sans inconvénient, de donner aux liqueurs titrées, une apparence qui permette de les reconnaître à première vue sans consulter les étiquettes; c'est ainsi qu'on peut, dans bien des cas, ajouter quelques gouttes de tournesol aux liqueurs acides ou alcalines; cette précaution permet d'éviter des erreurs.

Liqueurs acides. — Parmi les liqueurs acides celles d'acide sulfurique maintenues en vase bien bouché conservent leur titre ; mais comme certains verres ont une réaction alcaline, il convient de choisir des flacons en verre vert dans lesquels on a laissé séjourner pendant longtemps de l'acide sulfurique concentré. Si l'on a affaire à une dissolution d'acide chlorhydrique, son titre s'abaisse un peu chaque fois qu'on ouvre le flacon, aussi fera-t-on bien de le déterminer de nouveau à des intervalles assez rapprochés.

Liqueurs alcalines. — Si le titre des liqueurs acides n'éprouve que de faibles variations, on n'en peut dire autant des solutions alcalines, à cause de la facilité avec laquelle elles absorbent l'acide carbonique de l'air, même quand on les conserve dans les vases en apparence bien fermés. Pour obvier à cet inconvénient on ferme les flacons avec des bouchons traversés par un tube rempli avec un mélange de chaux caustique et de sulfate de soude sec, qui absorbe l'acide carbonique avec une grande avidité. Pour préparer ces tubes on pulvérise dans un mortier poids égaux de sulfate de soude cristallisé et de chaux vive, on laisse la matière se gonfler complètement et on la dessèche au feu, puis on pulvérise la masse, on rejette la poussière, et on remplit le tube avec

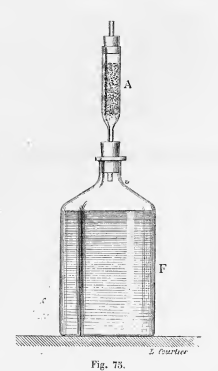


Fig. 75.

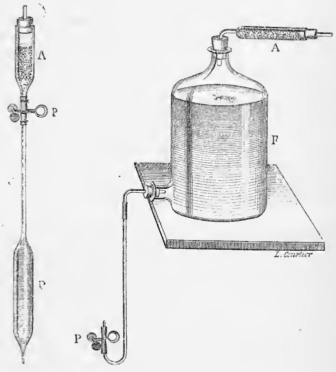


Fig. 76.

les petits morceaux, après avoir placé un tampon d'amiante à la partie inférieure; un tube ainsi préparé peut servir un an.

Les dissolutions d'ammoniaque sont plus difficiles à conserver à cause de la volatilité du gaz ammoniac; aussi y a-t-il intérêt à les prendre aussi étendues que possible, et l'on fait souvent usage de liqueurs demi-normales. On diminue les pertes soit en adoptant le dispositif que nous avons déjà indiqué et qui évite de transvaser les liqueurs, soit en faisant usage d'une pipette à poire. Quand on emploie cette dernière, il est bon d'intercaler entre la pipette et la poire de caoutchouc un tube rempli de substances capables d'absorber l'acide carbonique.

L'eau de baryte, l'eau de chaux se conservent dans des flacons portant un tube à mélange de sulfate de soude et de chaux. La figure 76 représente une disposition qui permet de puiser ces liquides sans ouvrir les flacons, ainsi qu'une pipette grâce à laquelle on évite autant que possible l'accès de l'acide carbonique pendant le maniement de ces liqueurs.

Liqueurs salines. — Le titre des liqueurs salines est aussi sujet à variation, et celle-ci est due soit à une perte d'eau qui amène une concentration comme cela arrive dans les hôtels des monnaies où l'on prépare à la fois des quantités considérables de liqueur salée, soit à une décomposition de la matière saline, comme c'est le cas pour le permanganate de potasse.

Dans les hôtels des monnaies on ne se préoccupe guère de l'évaporation, pas plus que de la variation de température dont l'influence, sur les analyses

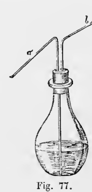


Fig. 77.

très précises qu'on y effectue, ne peut cependant pas être négligée, puisqu'elle peut faire varier le titre de plus d'un millième en plus ou en moins. Mais par contre on s'astreint à déterminer chaque jour le titre de la liqueur sur 1 gramme d'argent fin. Le résultat trouvé donne pour la journée la valeur exacte du titre de la liqueur normale salée et par suite la quantité dont il faut corriger tous les essais faits ce jour-là.

Si la solution saline est susceptible de s'altérer, on doit prendre des précautions spéciales dans chaque cas; ainsi pour le permanganate de potasse on le

tient à l'abri de l'air et de la lumière. La solution bien préparée se conserve parfois assez longtemps si on la puise dans le vase qui la renferme sans l'ouvrir, une pissette à 2 tubes comme celle de la figure 77 convient bien pour cet usage; grâce à son emploi, on évite, dans la mesure du possible, l'introduction des poussières qui en réduisant le permanganate changent rapidement le titre de la liqueur; comme en outre le liquide mousse facilement et qu'il est assez difficile de faire disparaître les bulles qui se forment à sa surface, il convient chaque fois qu'on en puise de faire arriver le jet de la pissette contre la paroi de la burette. Il faut, bien entendu, s'assurer que le permanganate n'est pas altéré, c'est-à-dire qu'on ne doit jamais faire usage d'une dissolution ancienne.

Liqueur d'iode. — Elle s'affaiblit en perdant des vapeurs d'iode; on atténue toujours cette perte en agitant le flacon avant de l'ouvrir, de manière à dissoudre l'iode en vapeur, et à mélanger le liquide avec les gouttes condensées sur les parois qui pourraient avoir une richesse différente de celle de la masse totale; enfin il faut conserver le flacon à l'abri de la lumière pour éviter la formation d'acide iodhydrique. Malgré ces précautions on doit fréquemment répéter le titrage.

CHAPITRE V

DES RÉACTIFS INDICATEURS ET COLORÉS

Un des caractères les plus habituellement utilisés en analyse volumétrique pour indiquer le moment où la liqueur titrée a été ajoutée en quantité suffisante, est l'apparition ou la disparition d'une couleur, ou plus souvent le passage d'une coloration en une autre. La préparation des liqueurs titrées nous en a déjà fourni un exemple (p. 432). Nous trouverons une application de la première catégorie de phénomènes dans l'emploi, pour les essais d'argent, du chromate d'argent, dont la couleur rouge vif disparaît quand l'essai est terminé; dans celui de l'iode dont le plus léger excès communique une teinte bleue, caractéristique et très intense à l'empois d'amidon.

On donne à ces substances qui, par leur changement de couleur, indiquent la fin d'une réaction, le nom d'*indicateurs*. Ceux-ci sont très nombreux : beaucoup de principes colorants extraits des végétaux ou préparés artificiellement, un certain nombre de substances chimiques plus simples, ont été proposés et utilisés dans l'analyse. Nous n'examinerons ici que les principaux.

Tournesol. — Le tournesol est une matière colorante bleue que l'on prépare en faisant agir l'air et l'ammoniaque sur certains lichens tinctoriaux (*Lecanora tartarea*), en présence d'un grand excès de carbonate alcalin. Le résultat de l'opération est une matière amorphe, bleue, qu'on trouve dans le commerce sous forme de petits morceaux cubiques, contenant, outre la matière colorante, une grande quantité de carbonate de chaux. Pour en extraire la matière colorante, on broie grossièrement 200 à 300 grammes de tournesol en pains, on place la poudre obtenue sur un entonnoir dont la douille est obstruée par un tampon d'amiante, on humecte la masse, et finalement on l'arrose d'eau : il ne tarde pas à filtrer un liquide bleu dont on rejette le premier litre; ce qui passe ensuite peut convenir pour la plupart des dosages, mais le réactif ainsi obtenu manque un peu de sensibilité.

Tournesol sensible. — Si l'on a besoin d'un tournesol très sensible, voici comment M. Schlœsing conseille d'opérer : On fait une solution très concentrée de tournesol dans l'eau distillée, on la mélange avec de la chaux éteinte,

et on la porte à l'ébullition. On laisse ensuite déposer, on décante et on additionne le liquide de 5 à 6 fois son volume d'alcool. Il se forme un précipité bleu que l'on sépare par décantation et qui contient la matière colorante. On le fait tomber sur un filtre, on le lave encore deux ou trois fois avec un mélange d'eau et d'alcool, finalement on perce le filtre de manière à faire tomber la substance bleue dans un flacon où on la conserve sous l'alcool. Pour préparer avec cette matière une teinture sensible, on en met une certaine quantité en suspension dans de l'eau, on ajoute de l'acide sulfurique dilué pour précipiter la chaux qu'on sépare ensuite par filtration, puis on porte le liquide à l'ébullition pour chasser l'acide carbonique; on obtient ainsi un liquide coloré en rouge par l'excès d'acide sulfurique introduit. Pour l'amener à être neutre, on ajoute goutte à goutte de l'eau de baryte jusqu'à ce que le liquide prenne une teinte bleue tirant sur le violet ; elle a alors son plus haut degré de sensibilité. On colore une partie de ce liquide en rouge pelure d'oignon avec une goutte d'acide chlorhydrique, et une autre partie en bleu avec de l'eau de baryte; on emploie la solution rougie pour les opérations qui se terminent par un virage au rouge, et la solution bleue pour celles qui se terminent par virage au bleu. De cette façon le petit excès de liquide titré que l'on ajoute forcément dans la liqueur à essayer se trouve compensé.

La teinture ainsi préparée, surtout celle qui a été rougie par l'acide chlorhydrique, peut se conserver presque indéfiniment sans altération, à la condition de la conserver en vase largement ouvert, fermé simplement par un tampon de coton destiné à arrêter les poussières; c'est à une désoxydation partielle qu'est due la destruction rapide du tournesol conservé en vase fermé ; il suffit d'ailleurs de placer la teinture ainsi altérée dans un vase ouvert à l'air pour lui voir reprendre au bout de peu de temps sa teinte bleue primitive.

Phtaléine du phénol. — Cette substance s'emploie en solution alcoolique à la dose de 1 partie de matière pour 30 d'alcool; une ou deux gouttes de cette teinture suffisent pour un essai. En présence d'une trace d'alcali cette substance qui est incolore ou très légèrement jaunâtre, devient rouge; une trace d'acide suffit pour amener la décoloration; l'acide carbonique se comporte de la même manière, ce qui est un inconvénient pour le dosage des alcalis carbonatés, et oblige à faire bouillir les liqueurs. Enfin la phtaléine ne peut s'appliquer en présence de sels ammoniacaux qui la font virer au rouge, accusant ainsi nettement leur état de dissociation.

Tropéoline n° 00. — Elle s'emploie en dissolution alcoolique, et plus fréquemment en dissolution aqueuse qui colore à peine les liquides à titrer. Elle rougit comme la phtaléine en présence d'un alcali, mais l'acide carbonique n'a pas d'action sur elle, de sorte qu'il n'est pas nécessaire de faire bouillir lors de l'essai des carbonates alcalins.

Orangé Poirrier n° 3. — On se sert d'une solution aqueuse contenant habituellement 0g,5 de matière colorante par litre; il suffit pour un essai d'ajouter 3 à 4 gouttes de ce liquide à 100 centimètres cubes de la liqueur à

essayer, qui reste parfaitement incolore, mais qu'une trace d'acide fait virer au rouge d'œillet.

L'acide carbonique, l'acide oxalique, l'acide acétique n'agissent pas sur cette matière colorante, en sorte que l'orangé pourra servir au dosage des carbonates alcalins à froid.

Remarques. — Ces deux dernières matières colorantes sont des sels alcalins d'acides sulfo-conjugués qui ont une stabilité comparable à celle des sels acides forts, tandis que le tournesol présente l'instabilité des sels à acides faibles. M. Berthelot a montré que l'hélianthine A (orangé n° 3) caractérise la neutralisation de tout acide tel que la chaleur de formation de son sel de potasse solide surpasse 6 à 7 calories.

Enfin, ces deux substances permettent de mesurer les degrés divers de saturation des acides polybasiques. Si l'on prend par exemple de l'acide phosphorique coloré en rouge par l'orangé n° 3, on constate qu'il faut lui ajouter rigoureusement un équivalent d'alcali pour faire disparaître la coloration rouge; si d'autre part dans la même liqueur ainsi partiellement neutralisée, on ajoute quelques gouttes de phtaléine, ce qui ne lui communique aucune coloration, l'expérience montre qu'il faut ajouter encore un équivalent d'alcali pour la faire virer au rouge. Ces phénomènes s'expliquent très bien quand on remarque que les différents équivalents de base fixés sur un acide polybasique, le sont avec des dégagements de chaleur qui vont en diminuant du premier au dernier; les phénomènes précédents prouvent simplement que la chaleur dégagée par la formation du sel qui constitue l'orangé est plus faible que la quantité de chaleur qui accompagne la fixation du premier équivalent d'alcali sur l'acide phosphorique et plus grande que celle qui accompagne la fixation du deuxième. Pour la phtaléine, la chaleur de fixation du deuxième équivalent de base est encore plus considérable que celle qui accompagne la destruction du sel alcalin qui constitue la matière rouge.

A côté de ces matières colorantes qui sont les indicateurs de beaucoup les plus employés, on utilise, comme nous l'avons dit, certains phénomènes, tels que la décoloration du chromate d'argent, la coloration de l'empois d'amidon par l'iode; nous aurons occasion plus loin de signaler l'emploi de ces indicateurs et nous dirons seulement ici comment il convient de préparer la solution d'amidon.

Empois d'amidon. — On délaie 10 grammes d'amidon dans de l'eau froide, puis on ajoute assez d'eau pour faire un litre, et on fait bouillir quelques instants en agitant. Après refroidissement on place le liquide dans une éprouvette, il se dépose une matière blanche que surnage un liquide clair; on le décante et il constitue une solution très altérable. On a essayé différents procédés pour diminuer ou empêcher complètement cette altération; le chlorure de zinc est de toutes les substances proposées celle qui remplit le mieux le but; l'acide salicylique permet aussi une très longue conservation, mais on voit immédiatement l'inconvénient de ces deux substances; le chlorure de zinc précipite par les carbonates alcalins, l'acide salicylique décompose les carbonates, en sorte que l'introduction de ces matières restreint l'emploi de la solution.

Le sel marin qui permet aussi de conserver la solution d'amidon, peut être employé sans inconvénient dans tous les cas; pour l'introduire, on prend la liqueur précédente, on la sature de sel marin, et on répartit le liquide trouble obtenu dans de petits flacons de 100 à 200 centimètres cubes qu'on conserve dans une cave ou dans un lieu frais, de manière à diminuer encore les chances de fermentation, et où on le prend au fur et à mesure des besoins. Si l'on veut obtenir le réactif parfaitement liquide, il convient de le filtrer dans l'endroit même où on le conserve, car la filtration se fait très lentement.

L'empois d'amidon bleuit par une très faible trace d'iode, mais on doit l'essayer avec un excès d'iode avant de s'en servir s'il a été préparé depuis longtemps; quand la solution est altérée, on n'obtient plus qu'une coloration brune. Certaines matières organiques, comme l'albumine, en s'emparant de l'iode, empêchent absolument la formation de la couleur bleue, qui d'ailleurs n'apparaît qu'à froid; on sait qu'il suffit de chauffer un essai pour voir la coloration bleue disparaître, et qu'elle reparaît par le refroidissement pour disparaître encore lorsqu'on chauffe de nouveau.

CHAPITRE VI

MÉTHODES VOLUMÉTRIQUES

Dosage direct et dosage par reste. — Les analyses par volumes ne sont pas toutes fondées sur les mêmes principes : le dosage des alcalis repose sur la saturation des bases par les acides ; le fer se dose habituellement par l'oxydation des sels de protoxyde au moyen du permanganate de potasse ; les hypochlorites par l'action réductrice de l'acide arsénieux, etc.

Enfin, dans chaque méthode, on peut employer deux procédés essentiellement différents : le dosage direct et le dosage par reste.

Dans la méthode *directe*, on dose la substance en agissant ou bien sur elle, ou sur une quantité équivalente d'un autre corps séparé par la substance elle-même; la fin de la réaction est annoncée par un phénomène tel que l'apparition ou la disparition d'une couleur, la cessation de formation d'un précipité. Le caractère de la méthode directe est que la quantité du corps à doser est proportionnelle au volume de liqueur titrée employée, et une méthode prendra ce qualificatif alors même qu'on serait obligé, avant d'effectuer le titrage proprement dit, de faire subir à la substance un certain nombre d'opérations chimiques préliminaires. Ainsi, s'agit-il de doser du chlore, on pourra le faire agir sur de l'iodure de potassium de manière à mettre en liberté de l'iode et titrer celui-ci, ce qui est plus facile; le chlore peut d'ailleurs provenir de la décomposition d'une substance chlorée dans laquelle on aurait en vue le dosage de cet élément. La méthode n'en sera pas moins dite directe, parce que la quantité d'iode, titrée au moyen d'un oxydant, sera proportionnelle à la quantité de liqueur oxydante employée.

Dans la méthode *par reste* on verse un excès d'un réactif déterminé dans la liqueur à titrer de manière à être certain qu'une transformation effectuée par ce réactif est complète, et on note le volume de ce réactif; on évalue, au moyen d'une liqueur titrée convenablement choisie, la quantité de réactif ajoutée en excès, et on en déduit la quantité réellement employée, qui, elle, est proportionnelle à celle de matière transformée. Nous avons déjà trouvé un exemple de dosage par reste dans la préparation des liqueurs titrées par les méthodes de M. Schlœsing et de M. Grandeau ; on verse en effet un volume connu de la liqueur acide, trop grand pour saturer la chaux, puis on mesure la quantité de cette liqueur acide ajoutée en excès au moyen d'une solution de soude qu'on

titre au moment de son emploi avec de l'acide employé lui-même en opérant comme nous l'avons indiqué (p. 432). Ici la méthode par reste est plus sûre que la méthode directe, et en tous cas plus courte, la neutralisation d'une substance solide par un liquide étant assez lente à obtenir.

Le plus souvent la fin d'un dosage est annoncée par un phénomène coloré, et il faut s'attacher à saisir le moment précis auquel celui-ci a lieu. Si, comme c'est le cas général, il doit se produire dans la liqueur, on place le vase qui la contient dans les conditions les plus favorables à la comparaison avec la couleur primitive. A cet effet ce vase est disposé à quelques millimètres au-dessus d'un fond blanc, papier, porcelaine, etc., et non pas en contact direct avec ce fond que le liquide assombrit. Quand on doit constater un virage, on place à côté du vase à essai un autre vase identique contenant la même liqueur, colorée de la même manière, et de cette façon on aperçoit le plus aisément les changements qui surviennent dans la teinte.

Si, comme cela arrive quelquefois, on ne peut pas produire le phénomène coloré au sein même de la liqueur d'essai, il faut alors de temps à autre prélever avec une baguette de verre une goutte du liquide en essai pour le faire agir à part sur l'indicateur, dont des gouttes sont déposées sur une assiette de porcelaine ou sur du papier préalablement imprégné de cet indicateur; on fait alors ce qu'on appelle une analyse *à la touche*. Une semblable analyse est moins exacte, puisqu'à chaque essai on perd une goutte de la liqueur à essayer; il ne faut pourtant pas craindre de répéter ce prélèvement d'échantillon, sous peine de s'exposer à dépasser le point précis où la saturation est obtenue, ce qui conduit souvent à recommencer une analyse qui ne peut être effectuée que par ce procédé.

Les méthodes d'analyse volumétrique sont très nombreuses, et des traités très complets, en particulier ceux de Mohr, de Sutton, etc., auxquels nous renvoyons le lecteur, les renferment avec tous les détails qu'elles comportent; nous examinerons seulement quelques exemples de chaque groupe en choisissant des analyses d'un usage courant, soit dans les laboratoires, soit dans l'industrie.

Au point de vue de la nature des réactions, on peut diviser les analyses par liqueurs titrées de la manière suivante :

I. Analyses fondées sur la saturation des bases par les acides et inversement.

II. Analyses par réduction.

III. Analyses par oxydation.

IV. Analyses par oxydation et réduction successives.

V. Analyses par précipitation.

I. ANALYSES FONDÉES SUR LA SATURATION DES BASES PAR LES ALCALIS ET INVERSEMENT

ALCALIMÉTRIE ET ACIDIMÉTRIE

Alcalimétrie. — Cette catégorie d'analyses renferme tout ce qui a trait à la détermination de la quantité d'alcali libre ou carbonaté, renfermé dans une

liqueur. Tout ce que nous avons dit de la préparation des liqueurs titrées basiques fait partie de l'alcalimétrie.

Les procédés alcalimétriques ont été inventés par Gay-Lussac, dont la méthode est encore la plus suivie pour déterminer la quantité d'alcali, libre ou carbonaté, qui se trouve dans les potasses et les soudes du commerce; celles-ci contiennent, outre le carbonate, des impuretés variables suivant le procédé qui a servi à les préparer, principalement des chlorures, des sulfates, des matières insolubles; la proportion de ces substances a beaucoup diminué d'ailleurs dans le carbonate de soude depuis qu'on applique les procédés Schlœsing-Solvay à la fabrication de ce sel.

Le principe de l'alcalimétrie est le suivant : si dans une dissolution étendue de carbonate alcalin pur ou industriel on verse un acide titré, le carbonate neutre est décomposé; l'acide carbonique formé ne se dégage pas tout d'abord, mais il donne naissance à du bicarbonate; c'est seulement quand la première moitié de l'alcali est saturée par l'acide introduit que l'acide carbonique se dégage; si l'on a ajouté du tournesol dans la liqueur à titrer, il passe alors du bleu au rouge violet, pour virer au jaune pelure d'oignon, dès que la saturation est dépassée, ne fût-ce que d'une goutte de liqueur acide. La coloration violette, produite par l'acide carbonique, enlève de la netteté au virage: aussi faut-il nécessairement procéder par comparaison si l'on veut suivre l'opération, et vers la fin de celle-ci on doit, pour obtenir un résultat net, se débarrasser de l'acide carbonique en faisant bouillir la liqueur. On évite cet inconvénient en employant, au lieu de tournesol, l'orangé n° 3, sur lequel l'acide carbonique n'a pas d'action, de sorte que l'ébullition devient inutile.

Gay-Lussac employait, comme liqueur acide, de l'acide sulfurique titré au moyen d'une solution de carbonate de soude pur; Mohr a proposé depuis l'emploi de l'acide oxalique qui sert à fixer le titre d'une liqueur alcaline.

Méthode de Gay-Lussac. — On pèse 50 grammes d'acide sulfurique concentré, dont on étend le volume à 1 litre, et prenant 10 centimètres cubes d'une solution de carbonate de soude pure contenant 53 grammes de ce sel par litre, on la colore par du tournesol (1 à 2 centimètres cubes), puis on y verse le liquide acide goutte à goutte avec une burette, de manière à produire la saturation. Le titre trouvé permet de calculer la quantité d'eau qu'il faut ajouter à la liqueur acide pour qu'elle neutralise un volume de la liqueur alcaline égal au sien. On essaie de nouveau l'acide ainsi modifié et on corrige son titre une seconde fois si cela est nécessaire; on a ainsi une solution normale d'acide sulfurique. Si alors on prend un poids des substances à essayer égal au dixième de l'équivalent de la substance à doser, la lecture faite sur la burette de 50 centimètres cubes divisée en 100 parties donnera immédiatement la teneur pour 100 d'alcali libre ou carbonaté. Les poids de matière à employer sont :

$5^g,3$	pour le	carbonate de soude.
$3^g,1$	—	soude.
$6^g,9$	—	carbonate de potasse.
$4^g,7$	—	potasse.

Méthode de Mohr. — C'est une méthode par reste basée sur l'emploi de l'acide oxalique. On sursature avec celui-ci la solution d'alcali, on chasse l'acide carbonique par ébullition, enfin on titre l'excès d'acide au moyen d'une lessive normale de soude. De cette manière, l'incertitude que cause la présence de l'acide carbonique se trouve évitée et si celui-ci a été bien chassé par une vive ébullition, le dernier virage se fait dans d'excellentes conditions. Si l'on emploie des liqueurs normales d'acide oxalique et de soude, elles se saturent volume à volume, il suffit alors de retrancher le nombre de centimètres cubes d'alcali de celui de centimètres cubes d'acide primitivement versé dans l'essai, pour avoir la quantité d'acide employé à la neutralisation. Les poids de matière à prendre sont les mêmes que dans la méthode de Gay-Lussac, et le nombre de centimètres cubes d'acide donne le titre en centièmes.

La méthode de Mohr fournit de bons résultats; elle évite l'inconvénient qui provient de la présence de l'acide carbonique, mais elle exige deux liqueurs dont une, la dissolution alcaline, est d'un maniement et d'une conservation difficiles. Cette circonstance donne l'avantage à la méthode primitive, et cela d'autant mieux qu'on peut titrer l'acide sulfurique d'une manière plus rigoureuse par l'emploi du carbonate de chaux.

Les sels neutres solubles que peuvent contenir les soudes ou les potasses ne nuisent pas au dosage effectué comme nous l'avons indiqué; il en est tout autrement des sulfures et des hyposulfites, dont on constate facilement la présence lors de l'essai par l'acide sulfurique à l'odeur, soit d'hydrogène sulfuré, soit d'acide sulfureux qui se produit. Il convient alors d'oxyder au préalable la matière avec du chlorate de potasse, ou bien d'ajouter du chromate de potasse à la dissolution.

Si, au lieu d'un carbonate alcalin, on a affaire à des carbonates alcalino-terreux, la méthode alcalimétrique peut encore s'appliquer, mais les acides sulfurique et oxalique formant avec les terres alcalines des sels insolubles, il est préférable d'employer une solution titrée d'acide azotique. On effectue le dosage par reste en introduisant un excès de liqueur acide.

Acidimétrie. — Le dosage des acides est le problème inverse de celui qui vient d'être examiné; nous avons indiqué, à propos de la préparation des liqueurs titrées (p. 431), comment on peut doser les acides libres. Ces méthodes générales ont été parfois modifiées; nous indiquerons comme exemple le dosage de l'acide nitrique tel que l'a pratiqué Boussingault pour rechercher ce corps dans des liqueurs très étendues, en particulier dans les eaux naturelles.

Dosage de l'acide nitrique. — Boussingault utilise l'action des nitrates sur le sulfate d'indigo; ils en produisent la décoloration, ou tout au moins, ce qui revient au même dans les liqueurs étendues, la coloration bleue de l'indigo est remplacée par une teinte jaune à peine sensible. Toute la difficulté consiste à préparer et à titrer la dissolution d'indigo.

Préparation du sulfate d'indigo. — On épuise de l'indigo du commerce réduit en poudre, successivement par de l'eau à 40 degrés, puis par de l'acide

chlorhydrique et par de l'éther ; on dissout ensuite 5 grammes du résidu dans 50 à 60 centimètres cubes d'acide de Nordhausen. C'est avec la liqueur ainsi obtenue qu'on prépare l'indigo normal en en versant un nombre connu de gouttes dans 100 centimètres cubes d'eau.

Pour fixer d'une manière précise le titre d'une liqueur normale d'indigo, on cherche combien il en faut de gouttes pour épuiser l'action oxydante d'une quantité connue de nitrate. A cet effet, on prépare une liqueur telle que 2 centimètres cubes contiennent 1 milligramme de nitrate de potasse pur. On introduit ce volume de liqueur dans un tube d'essai avec un demi-centimètre cube d'acide chlorhydrique bien exempt de chlore et de produits nitreux, on fait bouillir et on verse la liqueur d'indigo à titrer jusqu'à ce que la coloration ne disparaisse plus immédiatement; on concentre alors par ébullition, la couleur disparaît, et on ajoute du nouvel indigo tant que la décoloration se produit. Comme l'acide chlorhydrique est graduellement éliminé, on en ajoute un peu de temps en temps et on continue l'ébullition; bientôt l'indigo donne une coloration verte ne disparaissant plus ni par l'ébullition ni par l'acide chlorhydrique. On s'arrête alors, et de la quantité de liqueur normale employée on déduit son titre.

Une fois la liqueur d'indigo titrée, lorsqu'on veut s'en servir pour faire un essai, il suffit de recommencer les opérations précédentes avec 2 centimètres cubes de la liqueur à titrer.

Si l'eau à analyser contient des matières organiques, il faut préalablement les oxyder, en la distillant par exemple avec un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse.

Méthode générale de dosage des acides dans les sels métalliques solubles. — Les carbonates ne sont pas seuls susceptibles d'être dosés par voie alcalimétrique et, bien qu'on ne doive appliquer dans les autres cas la méthode précédente qu'avec beaucoup de prudence, elle peut cependant rendre quelques services.

On peut, en se fondant sur la propriété qu'ont les alcalis et les carbonates alcalins de précipiter les oxydes métalliques des sels dissous, arriver à doser les acides de ces sels.

Le sel étant dissous dans l'eau, on lui ajoute avec une burette un excès mesuré d'alcali ou de carbonate alcalin en opérant, suivant les cas, à froid ou à l'ébullition. Les alcalis présentent l'inconvénient de dissoudre une petite quantité de beaucoup d'oxydes, ou de précipiter des sous-sels; les carbonates donnent fréquemment des précipités de sels basiques, d'où la nécessité d'opérer souvent à l'ébullition, ce qui, avec des acides volatils, peut être une cause d'erreur.

Quoi qu'il en soit, une fois la liqueur franchement alcaline, on dose, au moyen d'un acide titré, l'excès d'alcali introduit; le dosage se fait toujours par reste.

II. ANALYSES PAR RÉDUCTION

Elles s'effectuent à l'aide de substances oxydables titrées, qu'on place dans des conditions où l'oxydation est instantanée. Les meilleures à employer sont

celles qu'on peut obtenir facilement à l'état de pureté, ce qui simplifie la préparation des liqueurs titrées; parmi elles on choisit celles qui ne sont pas oxydables à l'air, ce qui rend possible leur emploi et leur conservation indéfinie sans des précautions de l'efficacité complète desquelles on n'est jamais sûr, et sans être obligé de recourir à des titrages continuels; l'acide arsénieux ou les arsénites, l'acide oxalique, le prussiate jaune de potasse, remplissent ces conditions. Au contraire, l'acide sulfureux, le protochlorure d'étain, le sulfate de protoxyde de fer, que l'on emploie souvent aussi, sont d'une conservation difficile, et les premiers réducteurs doivent être préférés aux seconds toutes les fois que cela est possible.

CHLOROMÉTRIE

L'essai des chlorures décolorants utilisés dans l'industrie (chlorure de chaux, eau de Javel, eau de Labarraque) fournit un bon exemple d'un cas où l'analyse volumétrique est bien supérieure à la méthode en poids, au point de vue industriel tout au moins. L'analyse de ces substances par d'autres procédés serait difficile; en effet le dosage du chlore par la méthode ordinaire des pesées n'apprendrait rien, puisqu'on doserait aussi en même temps celui qui se trouve dans la substance à l'état de chlorure de calcium et qui est inactif au point de vue des applications du chlorure de chaux, tandis que leur essai volumétrique donne immédiatement leur valeur marchande, puisqu'elles sont utilisées comme oxydants.

C'est encore à Gay-Lussac qu'est due la méthode la plus habituellement employée pour ces analyses. Elle repose sur l'oxydation de l'acide arsénieux.

On prépare une liqueur arsénieuse telle qu'elle soit oxydée par son volume de chlore, ce qui correspond à 4g,43 d'acide par litre : c'est donc une liqueur systématique, ce qui n'a pas d'inconvénient puisque dans les usines où se fait la préparation des chlorures décolorants on n'a pas d'autre titrage analogue à faire.

Pour préparer la liqueur, on introduit l'acide arsénieux pesé dans un ballon de 1 litre, on le dissout avec de la soude caustique, on ajoute un excès d'acide chlorhydrique et on complète le litre de liqueur. Ce mode d'opérer évite absolument toute perte d'arsenic à l'état de chlorure qui pourrait se produire si on effectuait directement la dissolution dans l'acide chlorhydrique.

Pratique de l'essai. — On mesure avec une pipette 10 centimètres cubes de liqueur arsénieuse, qu'on vide dans un vase à essai et l'on colore avec 2 ou 3 gouttes de sulfate d'indigo. D'autre part, après avoir pesé 10 grammes du chlorure de chaux à essayer, on le broie dans un mortier de verre avec un peu d'eau de manière à faire une pâte bien homogène, on ajoute ensuite de l'eau, on continue le broyage et après quelques instants de repos on décante la liqueur dans un ballon de 1 litre; on recommence le lavage un certain nombre de fois, de façon à épuiser la matière et à lui enlever tout son chlore; finalement on complète le volume à 1 litre. C'est avec le liquide clair ainsi préparé qu'on remplit la burette; on le verse ensuite goutte à goutte dans la

liqueur arsénieuse jusqu'à ce que la dernière goutte ajoutée détruise la coloration bleue de l'indigo.

Il est alors facile de calculer le titre du chlorure essayé. Supposons qu'on ait employé 7 centimètres cubes de liqueur pour obtenir la décoloration, cela signifie que ces 7 centimètres cubes contiennent la quantité de chlore nécessaire pour oxyder 10 centimètres cubes de liqueur arsénieuse, quantité qui est, on le sait, égale à 10 centimètres cubes; 7 centimètres cubes de liqueur chlorée en renferment donc 10 de chlore actif; par suite, 1 litre, quantité de liquide fournie par les 10 grammes de chlorure de chaux, en renferme $\frac{10000}{7}$, soit par kilogramme de chlorure de chaux $\frac{1000}{7} = 142^{\text{lit}},8$, ce qu'on exprime en disant que le titre chlorométrique est 142°,8.

Un premier essai n'est jamais qu'approximatif, ce qui tient surtout à ce que la coloration bleue de l'indigo s'affaiblit vers la fin de l'opération; aussi on recommence le dosage en versant d'abord d'un seul coup dans l'acide arsénieux la presque totalité de liqueur chlorée indiquée par le premier essai, et alors seulement on colore le mélange avec de l'indigo, puis on ajoute la liqueur chlorée goutte à goutte; la décoloration se produit bientôt d'une façon subite et très nette.

Quoique le calcul du titre soit peu compliqué, on a néanmoins dressé des tables qui le suppriment complètement et qui indiquent immédiatement le titre en face du nombre de centimètres cubes de la liqueur chlorée. Ces titres sont quelquefois même inscrits sur la burette.

La méthode de Gay-Lussac a été modifiée dans le but d'éviter l'altération graduelle de l'indigo. Au lieu de prendre l'acide arsénieux en dissolution dans l'acide chlorhydrique, on le dissout dans le carbonate de soude, et nous avons montré la supériorité d'une semblable dissolution. On reconnaît la fin de l'opération soit directement, en opérant *à la touche* sur du papier imprégné d'amidon et d'iodure de potassium, comme l'a fait Penot, ce qui est long, soit en opérant par reste, comme l'a fait Bunsen.

Remarque. — *Dosage du brome et de l'iode.* — Le brome, l'iode et leurs composés oxydés se dosent absolument comme le chlore et les composés du chlore.

La méthode de Gay-Lussac n'est pas restreinte aux hypochlorites et aux corps analogues qui renferment du chlore, du brome ou de l'iode; on l'a étendue à l'analyse d'un grand nombre de matières susceptibles de dégager du chlore sous l'influence de certains agents, chlore qu'on dissout et dont on évalue ensuite la quantité au moyen de l'acide arsénieux; nous examinerons ici comme exemple le titrage des manganèses naturels.

ESSAI D'UN MANGANÈSE

Les manganèses naturels ont une valeur commerciale qui dépend de la quantité de chlore qu'ils peuvent dégager en présence d'acide chlorhydrique. L'expérience apprend que 3g,98 de bioxyde pur donnent exactement 1 litre de

chlore, ce gaz étant mesuré à 0 degré est sous la pression de 76 centimètres de mercure.

Pour faire un essai de manganèse on en pèse 3g,98 qu'on introduit dans un petit ballon portant à travers le bouchon qui permet de le fermer, un long tube de dégagement. D'autre part, on place dans un ballon à long col une dissolution étendue de potasse, en quantité telle que, quand ce ballon est légèrement incliné comme dans la figure 78, le liquide remplisse une partie de son col. Cela fait, on introduit le tube de dégagement du petit ballon dans le col de celui qui contient la potasse, et les dimensions de l'appareil doivent être réglées de telle sorte que l'extrémité de ce tube se trouve au centre du grand ballon. On débouche alors un instant le petit ballon, pour verser sur le bioxyde qu'il contient 30 grammes environ d'acide chlorhydrique concentré bien exempt

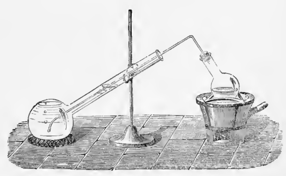


Fig. 78.

d'acide sulfureux et on le referme rapidement; les gaz qui se dégagent traversent la dissolution alcaline qui les absorbe, ce qui échappe à la dissolution va se rassembler à la partie supérieure du grand ballon.

Les manganèses naturels renfermant toujours des carbonates, il se dégage tout d'abord de l'acide carbonique. Quand l'effervescence a cessé on chauffe doucement, l'attaque se fait alors bien régulièrement, le chlore est absorbé et l'opération est terminée quand le ballon a cessé d'être verdâtre. On le retire alors avec son tube abducteur, on verse la potasse dans un ballon d'un litre dont on complète le volume au moyen des eaux de lavage. Il ne reste plus alors qu'à déterminer le titre chlorométrique de cette liqueur, ce qui se fait comme on l'a dit précédemment. Si l'analyse montre par exemple que la liqueur contient 700 centimètres cubes de chlore, c'est que le manganèse essayé contenait 70 pour 100 de bioxyde pur.

Impuretés. — Le titre ainsi obtenu ne suffit pas pour établir la valeur marchande d'un manganèse; car, suivant la nature des impuretés, cette valeur est encore variable. Si en effet celles-ci consistent surtout en oxyde de fer ou en carbonates, il faudra leur fournir, lors de la préparation du chlore à laquelle est surtout destiné le bioxyde de manganèse, une quantité correspondante d'acide chlorhydrique et cela sans aucun profit pour le fabricant. La détermination de ces

impuretés plus particulièrement nuisibles se fait en attaquant le manganèse réduit en poudre fine par de l'acide chlorhydrique titré très étendu, de façon à laisser intact le bioxyde.

Gay-Lussac a quelquefois opéré autrement : il mesurait exactement l'acide chlorhydrique introduit lors de l'essai pour chlore, puis déterminait ce qu'il en restait après l'opération, au moyen d'une liqueur titrée de carbonate de soude, la neutralisation étant complète quand le carbonate de manganèse qui se forme au fur et à mesure de l'introduction du carbonate alcalin cesse de se dissoudre. On peut alors, par différence, savoir la quantité d'acide employée tant à l'attaque du bioxyde pur qu'à la saturation des oxydes et à la décomposition des carbonates ; du titre chlorométrique trouvé on peut, d'autre part, déduire la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire à l'attaque du bioxyde seul, puisqu'on en sait la proportion (70 p. 100 dans notre hypothèse) par la formule :

$$MnO^2 + 2HCl = MnCl + Cl + 2HO + [64,0 + 2.34,5 - 58,1 - 2.22,0] \qquad [+30,9]$$

en ne tenant compte que de l'acide anhydre que contient la liqueur ; on aura donc par différence la quantité d'acide dépensée en trop.

III. ANALYSES PAR OXYDATION

Emploi de l'iode et de l'acide sulfureux. — Bunsen a proposé une méthode d'analyse d'une application très générale basée sur l'emploi de liqueurs titrées d'iode et d'acide sulfureux.

On verse dans un volume connu de liqueur d'iode un volume également connu d'une substance capable de le faire passer à l'état d'acide iodhydrique ou d'iodure. On dose ensuite l'excès d'iode en versant dans l'essai la liqueur titrée d'acide sulfureux qui s'oxyde en donnant de l'acide sulfurique, pendant que l'excès d'iode passe à son tour à l'état d'acide iodhydrique. La réaction est la suivante :

$$SO^2_{diss.} + I + 2HO = SO^3, HO_{diss.} + HI_{diss.} + [175,5 + 13,2 - 38,4 - 2.34,5], \quad [+10,8]$$

en ne tenant pas compte de la chaleur de dissolution de l'iode, qui diminuerait un peu le résultat trouvé, et en prenant une dissolution très étendue d'acide sulfureux.

L'action contraire se produirait avec des liqueurs concentrées comme le montre l'équation :

$$SO^3, HO_{liq.} + HI_{gaz} = SO^2_{gaz} + I + 2HO + [34,6 + 2.34,5 - 96,5 + 6,2]; \quad [+7,1]$$

On peut donc, suivant la concentration des liqueurs, avoir deux réactions inverses ; d'où la nécessité, pour l'application de la méthode, de n'opérer qu'avec des dissolutions étendues d'acide sulfureux ; pratiquement elles ne doivent pas renfermer plus de 0,03 ou 0,04 p. 100 d'acide, ce qui conduit alors à l'emploi de quantités considérables de réactif.

Pour faire une analyse il suffit souvent de mélanger le liquide ou la substance à titrer avec la solution d'iode ; on peut opérer ainsi avec le chlore et le brome. Dans d'autres cas il faut faire subir à la substance une opération préli-

minaire, comme par exemple une distillation avec de l'acide chlorhydrique; le chlore en provenant est recueilli dans la solution d'iode, et on titre l'iode mis en liberté. A cet effet on verse dans l'essai un volume connu d'acide sulfureux de manière à faire disparaître la couleur de l'iode, et, à cause de l'extrême dilution de l'acide sulfureux, on effectue les mesures non pas avec une burette, mais avec une éprouvette graduée. On ajoute l'empois d'amidon qui sert d'indicateur et l'on verse goutte à goutte la solution d'iode jusqu'à ce que la dernière goutte ajoutée fasse bleuir la liqueur. On a dès dès lors tout ce qu'il faut pour le calcul de l'analyse.

Nous avons indiqué comment on prépare et comment on conserve une liqueur titrée d'iode; on la prend très étendue afin d'avoir une approximation plus grande. Il ne faut jamais se servir de solution ancienne, et dans tous les cas il faut déterminer son titre au moment de s'en servir, soit avec une liqueur titrée d'acide sulfureux, soit avec une dissolution titrée d'un arsénite alcalin.

Pour titrer la solution d'acide sulfureux, il suffit de chercher ce qu'il faut en ajouter à un volume connu de liqueur d'iode mêlée d'un peu d'empois d'amidon pour faire disparaître la coloration bleue. La dissolution ainsi titrée doit être conservée à l'abri de l'air dans des flacons parfaitement bouchés, mais malgré toutes les précautions prises il faut en déterminer le titre au moment de chaque essai, si ceux-ci ne sont pas effectués tous le même jour.

Emploi de l'hyposulfite de soude. — On peut reprocher à la méthode précédente la facilité avec laquelle l'acide sulfureux dissous s'oxyde, et l'obligation où l'on est d'employer des liqueurs étendues, qui conduit à effectuer les mesures de volume avec une éprouvette graduée, ou à remplir plusieurs fois la burette au cours d'un même essai. On a proposé de remplacer l'acide sulfureux par de l'hyposulfite de soude qui évite ces inconvénients; il possède les propriétés réductrices qui ont fait employer l'acide sulfureux ; en présence de l'iode il donne la réaction suivante, tous les corps étant dissous :

$$2\,(\mathrm{NaO, S^2O^2}) + \mathrm{I} = \mathrm{NaO, S^4O^5} + \mathrm{NaI} + 4{,}23,$$

et si l'on est parti d'hyposulfite pur, il se forme du tétrathionate de soude sans acide sulfurique, comme on peut s'en assurer avec un sel de baryte.

Comme les liqueurs dans lesquelles on doit effectuer les dosages sont souvent acides, il faut avoir soin que l'iode à mesurer soit mis en liberté avant l'introduction de l'hyposulfite; sinon l'acide agirait sur celui-ci pour le décomposer en dégageant de l'acide sulfureux et déposant du soufre. Avec l'acide chlorhydrique on aurait par exemple:

$$\mathrm{NaO, S^2O^2_{diss.}} + \mathrm{HCl_{diss.}} = \mathrm{S} + \mathrm{SO^2_{diss.}} + \mathrm{NaCl_{diss.}} + \mathrm{HO} + [38{,}4 + 96{,}2 + 34{,}5 - 131{,}1 - 39{,}3], \qquad [+\,39{,}6]$$

cette réaction exothermique pourrait avoir lieu en même temps que la précédente.

En agitant la liqueur à mesure qu'on verse l'hyposulfite, on évite la formation de soufre, dont la présenee indiquerait la décomposition de l'hyposulfite et par suite changerait la relation qui sert de définition à la méthode d'analyse et sur laquelle sont basés tous les ealculs.

Le chlore et le brome oxydent l'hyposulfite en donnant du sulfate dont on constate facilement la présenee au moyen d'un sel soluble de baryte; il faut donc, quand on peut se trouver en présence de ces corps, ajouter de l'iodure de potassium à l'essai de manière à les remplacer par une quantité équivalente d'iode.

Préparation de la liqueur d'hyposulfite de soude. — On pèse 24g,8, d'hyposulfite pur du commerce ($NaO, S^2O^2 + 5HO$) que l'on introduit dans un ballon d'un litre avec 2 grammes de earbonate d'ammoniaque et, une fois la dissolution effectuée, on complète le litre de liqueur. Si le sel employé était pur, celle-ci correspondrait exaetement à la liqueur décime d'iode, mais comme en réalité l'hyposulfite du commerce renferme presque toujours du sulfate de soude et du chlorure de sodium qui ne gênent en rien, il est nécessaire de titrer la solution ainsi préparée, au moyen d'une liqueur d'iode fraîche ou récemment titrée elle-même.

A cet effet, on verse 10 centimètres cubes d'hyposulfite dans un vase à essai, on ajoute de l'empois d'amidon, uis avec une burette divisée en dixièmes de centimètre cube on verse de la liqueur décime d'iode jusqu'à coloration. Si par exemple il a fallu employer 9cc,9 de liqueur d'iode, c'est que la quantité d'hyposulfite que contient la liqueur n'est que les $\frac{99}{100}$ de ce qu'elle devrait être; elle aurait dû être faite avec $\frac{24,8 \times 100}{99} = 25^{g},050$ d'hyposulfite du commerce; il faudrait donc ajouter à 1 litre : $25,050 - 24,8 = 0,250$ d'hyposulfite, soit pour les 990 centimètres cubes qui restent, $\frac{0,250 \times 99}{100} = 0^{g},247$. On corrige la liqueur en ajoutant cette quantité de sel eristallisé et on recommence l'essai qui, en général, donne un résultat satisfaisant : dans le cas contraire on effectue une nouvelle correction.

L'hyposulfite de soude renferme quelquefois des traces d'aeide sulfureux qu'on reconnaît à ce que la liqueur, préalablement additionnée de chlorure de baryum, se trouble en présence d'iode qui donne du sulfate de soude Si la liqueur renferme de l'acide sulfureux elle s'altère rapidement.

L'introduction de carbonate d'ammoniaque dans l'hyposulfite a pour but d'assurer sa eonservation qui, sans lui, est de très courte durée surtout à la lumière. Avee 2 grammes environ de cette substance par litre on obtient des solutions qu'on peut conserver très longtemps, même à la lumière.

L'emploi de l'iode, soit seul, soit associé à l'acide sulfureux ou à l'hyposulfite de soude, a été appliqué à un grand nombre de dosages. Nous avons déjà indiqué ceux de l'acide arsénieux ou des arsénites, de l'acide sulfureux, des hyposulfites. On a proposé de s'en servir pour doser l'acide antimonieux, dans l'émétique par exemple, opération qui réussit assez bien, l'oxyde SbO^3 se comportant comme

AsO^3. On l'utilise avec avantage pour le dosage du chlore, du brome, de l'iode libres et de leurs composés oxydés, pour celui des peroxydes de fer, de nickel, de cobalt, qui, traités à l'ébullition par de l'acide chlorhydrique, donnent du chlore qu'on reçoit dans de l'iodure de potassium ; on dose ensuite l'iode mis en liberté soit par l'acide sulfureux soit par l'hyposulfite de soude.

Nous n'indiquerons plus qu'un exemple, resté classique depuis les recherches de Dupasquier : c'est le dosage de l'acide sulfhydrique, appliqué d'abord à la recherche de ce corps ou des sulfures alcalins dans les eaux minérales, et qui depuis est devenu une méthode générale de dosage de ces éléments.

Sulfhydrométrie. — Une eau sulfureuse contient des sulfures alcalins ; mais comme ceux-ci sont en dissolution très étendue, ils sont presque totalement décomposés en sulfhydrates de sulfures et alcalis libres ; les sulfhydrates sont eux aussi partiellement dissociés en acide sulfhydrique et alcali libre. Donc suivant la dilution plus ou moins grande et les conditions de conservation, une eau sulfureuse peut renfermer du soufre à l'état de sulfure dissous ou de sulfhydrate de sulfure, et enfin d'acide sulfhydrique libre, en proportions variables.

Une dissolution d'iode versée dans un pareil mélange donne lieu à des réactions exothermiques ; du soufre est mis en liberté pendant que l'iode forme avec le métal alcalin ou l'hydrogène les composés correspondants.

Avec l'acide sulfhydrique, on a :

$$HS_{diss.} + I_{diss.} = HI_{diss.} + S_{précip.} + [13,2 - 4,6]; \qquad [+ 8,6]$$

avec le sulfure de sodium :

$$NaS_{diss.} + I = S + NaI_{diss.} + [70,1 - 51,6]; \qquad [+ 18,5]$$

enfin avec le sulfhydrate de sulfure :

$$NaS, HS + 2I = NaI + HI + 2S + [70,1 + 13,2 - 51,6 - 4,6 - 3,9], \qquad [+ 23,2]$$

soit + 11,6 par équivalent d'iode.

On peut opérer, ou bien comme le faisait Dupasquier, au moyen de l'iode seul, ou bien d'après la méthode de Bunsen, en ajoutant un excès de celui-ci qu'on dose ensuite par l'acide sulfureux ou l'hyposulfite de soude.

Si l'on se sert de la dissolution décime d'iode, chaque centimètre cube de liqueur correspondra à 0gr,0016 de soufre ; on obtiendra donc facilement la quantité de ce corps qui se trouve dans l'eau à l'état de sulfure et d'hydrogène sulfuré.

La méthode sulfhydrométrique a été appliquée par Bunsen à l'analyse de beaucoup de sulfures qu'il a traités par l'acide chlorhydrique, de manière à en dégager le soufre à l'état d'hydrogène sulfuré ; elle est avantageuse surtout quand on n'a que de petites quantités à doser, ce qui est le cas des eaux minérales.

IV. ANALYSES PAR OXYDATION ET RÉDUCTION SUCCESSIVES

Les méthodes par reste, que nous avons indiquées à propos des proeédés par oxydation ou par réduetion simples, rentrent dans cette quatrième catégorie d'analyses ; nous y ajouterons les proeédés basés sur l'emploi du biehromate de potasse et du protoehlorure d'étain.

Bichromate de potasse et protochlorure d'étain. — Le biehromate de potasse $KO,2CrO^3$, en solution aeide, eède de l'oxygène à certains eorps en donnant du sesquioxyde de ehrome. On l'emploie en liqueur titrée et on eherehe alors le volume qu'il faut en ajouter pour produire une oxydation déterminée. Pour juger du moment où la liqueur a été versée en quantité suffisante, on mêle à l'essai un peu d'empois d'amidon et d'iodure de potassium sur lequel le biehromate agit dès qu'il est en excès, en donnant de l'iode qui eolore la liqueur en bleu; on opère ainsi par la méthode directe applieable au dosage des substances oxydables. Si, au eontraire, on est en présenee d'une substanee oxydante, on effeetue le dosage en introduisant dans l'essai un exeès de protoehlorure d'étain qu'on dose ensuite au moyen du bichromate alealin.

Le biehromate de potasse est d'un emploi très avantageux ; e'est une substance qu'on obtient faeilement pure sous la forme de gros cristaux rouge foneé, anhydres et qui peut fondre sans se décomposer, eirconstanee qui sera préeieuse pour l'obtenir absolument sec; enfin son équivalent est élevé, et sa dissolution ne s'altère pas, en sorte que les liqueurs conservent très longtemps leur titre. Il n'en est malheureusement pas de même du protoehlorure d'étain; on ne peut songer à se le procurer pur dans le eommeree ; il faut le préparer soi-même en dissolvant de l'étain de bonne qualité (eelui de Banea est presque pur) dans de l'acide ehlorhydrique en exeès.

Préparation et titrage des liqueurs. — Le biehromate de potasse ayant été fondu, on le laisse refroidir sous une eloehe en présenee de chlorure de ealcium ; la masse solide s'effrite, en se refroidissant, de sorte qu'il est très faeile d'en prendre un poids déterminé. On en dissout $4^{g},916$ dans 1 litre d'eau, et il est faeile de s'assurer que cette dissolution est suseeptible de dégager un dixième d'équivalent d'oxygène.

Pour titrer le protoehlorure d'étain, on lui ajoute de l'empois d'amidon, de l'iodure de potassium et, goutte à goutte, du biehromate de potasse jusqu'à l'apparition de la eoloration bleue. On s'arrange en général de manière telle que des volumes sensiblement égaux des deux liqueurs se eorrespondent. Quand la liqueur d'étain est obtenue, il ne faut plus l'étendre d'eau, car l'oxygène dissous dans celle-ci l'oxyderait en partie.

DOSAGE DU MANGANÈSE DANS LES FERS, FONTES, ACIERS, ETC.

MÉTHODE DE M. DESHAYES.

Principe de la méthode. — Imaginée par M. Leclerc, appliquée ensuite par Boussingault, elle repose sur l'oxydation des dissolutions azotiques de manganèse par le bioxyde de plomb qui donne naissance à un composé violet dont on évalue la proportion en le réduisant par une liqueur titrée convenable. Leclerc et Boussingault employaient une liqueur d'azotate de protoxyde de mercure, mais le titrage ainsi effectué n'est exact que si la liqueur contient moins de 0,300 p. 100 de manganèse, ce qui est absolument insuffisant, la plupart des aciers fabriqués aujourd'hui par les procédés Bessemer et Martin contenant souvent plus de 0,500 p. 100 de manganèse. Pour obvier à cet inconvénient, M. Deshayes a proposé l'emploi d'une dissolution d'arsénite de soude.

Préparation de la liqueur réductrice d'arsénite de soude. — On met en digestion dans de l'eau 5 grammes d'acide arsénieux en poudre et 10 grammes de bicarbonate de soude, et on porte à l'ébullition en chauffant d'abord doucement, de manière à éviter les soubresauts qui se produisent toujours. La dissolution se fait progressivement et devient bientôt complète ; on l'étend à 1500 centimètres cubes, et l'on a une liqueur de concentration convenable qui se conserve plusieurs mois sans altération. Il n'y a aucun avantage à la préparer plus étendue, car il est alors plus difficile d'apprécier le moment exact de la décoloration.

Préparation de la liqueur type de sulfate de manganèse. — La dissolution d'arsénite de soude une fois obtenue, il faut la titrer, ce que l'on fait au moyen d'une liqueur titrée de manganèse. Pour préparer cette dernière, on part d'oxyde salin pur calciné, dont on vérifie la pureté : 1° en constatant qu'une nouvelle calcination ne lui fait éprouver aucune perte de poids ; 2° en le réduisant par l'hydrogène et pesant le protoxyde obtenu.

On traite donc 1g,109 d'oxyde salin, correspondant à 0g,800 de manganèse par 140 centimètres cubes d'acide sulfurique et 500 d'eau ; on porte à l'ébullition et on ajoute à la liqueur chaude 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. On maintient l'ébullition pendant 10 minutes au bout desquelles on a une liqueur transparente qu'on étend à 4 litres, de telle sorte que 5 centimètres cubes contiennent 1 milligramme de métal. Il convient d'opérer exactement comme nous venons de l'indiquer, c'est-à-dire de n'introduire qu'en dernier lieu l'acide chlorhydrique ; autrement on s'exposerait à des pertes par volatilisation.

Titrage de la liqueur d'arsénite de soude. — On prend 5 centimètres cubes de cette liqueur auxquels on en ajoute 20 d'acide azotique, on fait bouillir dans un ballon de petite dimension et on ajoute 4 grammes de

bioxyde de plomb; on continue à chauffer pendant quelques minutes, puis on on ajoute encore 4 grammes de bioxyde dans la liqueur chaude, mais cette fois sans porter à l'ébullition; enfin on étend à 100 centimètres cubes exactement et on laisse reposer.

Quand le dépôt est complet on décante la liqueur violette qui le surnage : on en prend 50 centimètres cubes dans un vase à essai et on y verse goutte à goutte, jusqu'à décoloration, la liqueur d'arsénite de soude placée dans une burette de Gay-Lussac, en ayant soin d'agiter constamment et fortement.

Supposons qu'il ait fallu 5 divisions de liqueur arsénieuse; pour les 100 centimètres cubes de liqueur violette il en aurait fallu 10 ; une division de liqueur réductrice correspond donc à $\frac{1}{10}$ de milligramme de manganèse.

Dosage du manganèse dans les fers et les aciers. — On attaque par l'acide nitrique un poids de métal tel qu'en opérant exactement comme lors de la fixation du titre de l'arsénite de soude, les 100 centimètres cubes de liqueur violette auxquels on parvient finalement, ne contiennent pas plus de 0,450 p. 100 de manganèse. On dose le manganèse dans cette liqueur en cherchant le volume de liqueur arsénieuse nécessaire pour produire la décoloration.

Remarque. — Les précautions à prendre pour réussir convenablement le dosage sont les suivantes :

1° Effectuer l'attaque du métal par l'acide nitrique pur, bien exempt d'acide chlorhydrique, et n'employer jamais d'acide sulfurique qui donnerait ultérieurement du sulfate de plomb; celui-ci empêche la coloration violette de se produire en donnant des teintes variables depuis le rouge pelure d'oignon jusqu'au violet.

2° Après la première addition de bioxyde de plomb, il ne faut pas faire bouillir la liqueur, l'ébullition suffisant à faire disparaître la coloration rose; la quantité considérable d'oxyde de plomb introduite a précisément pour but, dans le cas où une destruction partielle du composé violet se serait produite, de le reformer par une nouvelle oxydation.

3° Dans tous les cas, il convient d'effectuer le dosage le plus rapidement possible, mais en attendant toutefois que le dépôt de bioxyde de plomb en excès soit complet: car s'il en restait des traces, il oxyderait, lui aussi, l'arsénite de soude.

4° Le bioxyde de plomb doit être parfaitement exempt de chlore, car celui-ci agissant comme décolorant, on aurait pour le manganèse des teneurs trop faibles.

V. MÉTHODE PAR PRÉCIPITATION

Cette méthode, si souvent employée en analyse, ne donne quand on fait usage de liqueurs titrées que de médiocres résultats. La cause en est dans la difficulté que l'on éprouve la plupart du temps à rassembler le précipité assez bien pour juger si une nouvelle addition de réactif produit ou non un nouveau trouble. Même avec des précipités lourds comme le sulfate de baryte, mais qui se rassemblent mal, la méthode est inapplicable; si le précipité est cristallisé, et par

suite transparent, elle manque en tous cas de sensibilité; c'est ce qui se produit dans la précipitation de la chaux par l'acide oxalique.

Dans quelques cas, tels que la précipitation de l'argent par le chlore et réciproquement, le précipité étant susceptible de se rassembler par l'agitation, on peut par des additions et des agitations successives arriver à un dosage précis; on sait que c'est toujours de cette manière qu'on opère à la Monnaie.

En résumé, le défaut des analyses par précipitation est que, comme on opère par double décomposition saline, c'est-à-dire avec des corps qui n'ont pas de réaction acide ou basique tranchée et qui, eu égard à leur genre, sont de même sorte au commencement et à la fin du dosage, il est assez difficile d'employer des indicateurs. Cependant certains sels colorés peuvent en tenir lieu; c'est ainsi que si l'on ajoute du chromate de potasse à un chlorure, puis, dans l'essai, du nitrate d'argent, la fin de la précipitation du chlore sera annoncée par la coloration rouge due à la formation de chromate d'argent, qui ne prendra naissance que quand tout le chlore aura été précipité.

Une condition nécessaire pour qu'un sel puisse servir d'indicateur est que sa formation à partir de ceux qui lui donnent naissance soit moins exothermique que celle du précipité primitif. C'est ce qui a lieu pour le chromate d'argent.

Considérons, par exemple, la précipitation du chlore du chlorure de potassium par le nitrate d'argent; la réaction sera fortement exothermique :

$$\mathrm{KCl_{diss.}} + \mathrm{AzO^5, AgO_{diss.}} = \mathrm{AgCl} + \mathrm{Az^5, OKO_{diss.}} + [29{,}2 + \underline{118{,}7 - 8{,}3} \\ - 100{,}8 - 23{,}0], \qquad [+15{,}8]$$

Supposons qu'au chlorure de potassium on ait ajouté du chromate de potasse, celui-ci donnera avec le nitrate d'argent du chromate d'argent quand tout le chlore sera précipité, à la condition que la formation du chromate d'argent, à partir du chromate de potasse et du nitrate d'argent, tous les deux dissous, soit plus petite que 15,8. La réaction est la suivante :

$$\mathrm{CrO^3, KO} + \mathrm{AzO^5, AgO} = \mathrm{CrO^3, AgO} + \mathrm{AzO^5KO} + q.$$

Pour calculer q, il faudrait connaître la chaleur de formation du chromate d'argent à partir de ses éléments, c'est-à-dire la chaleur de neutralisation de l'acide chromique dissous par l'oxyde d'argent; elle est inconnue, mais on peut, en la comparant à la chaleur de neutralisation de l'oxyde d'argent par d'autres acides oxygénés, obtenir, par une moyenne, un nombre qui n'est pas très éloigné de la vérité :

Avec l'acide sulfurique, la neutralisation dégage	7,2
Avec l'acide carbonique	6,9
Avec l'acide azotique	5,2
et la moyenne de ces nombres est sensiblement	6,5

La réaction peut alors être complétée et s'écrire :

$$\mathrm{CrO^3, KO} + \mathrm{AzO^5, AgO} = \mathrm{CrO^3, AgO} + \mathrm{AzO^5, KO} + [\underline{x + 2{,}1 + 3{,}5 + 6{,}5} \\ + \underline{118{,}7 - 8{,}3} - \underline{x - 2{,}1 - 82{,}3 - 12} - 23{,}0]. \qquad [+10{,}7 \text{ environ}]$$

Il est aisé de voir alors que du chromate d'argent ne pourra pas prendre naissance tant que la liqueur contiendra du chlorure de potassium, nous aurons en effet :

$$KO, CrO^3 + AgCl = CrO^3AgO + KCl + [10,7 - 15,8] \qquad [-5,1]$$

réaction endothermique.

Dosage de l'argent. — De tous les procédés par précipitation nous n'examinerons qu'un exemple : le dosage de l'argent ou du chlore dissous, opérations inverses l'une de l'autre. La première est effectuée journellement dans les hôtels des monnaies et dans les bureaux de garantie au moyen d'un matériel spécial qui a été décrit à l'article *Argent* de l'*Encyclopédie*. Nous n'y reviendrons pas ici ; nous indiquerons seulement comment, dans un laboratoire ordinaire, on effectue ces deux dosages.

Supposons qu'il s'agisse de doser l'argent contenu dans un alliage et admettons que le titre en ait été approximativement déterminé soit par une analyse sommaire, soit par une coupellation. On prend un poids d'alliage calculé au moyen du titre approximatif de manière à renfermer 1 gramme de métal fin ; on le dissout dans un flacon d'essai avec 5 ou 6 centimètres cubes d'acide azotique, et on facilite la dissolution en chauffant au bain-marie ; quand elle est effectuée, on chasse, en soufflant avec un tube de verre, les vapeurs rutilantes qui remplissent le flacon.

On verse alors 100 centimètres cubes de liqueur normale salée qui doivent précipiter exactement 1 gramme d'argent. On bouche le flacon et on agite énergiquement de façon à rassembler le chlorure d'argent et à obtenir un liquide clair. Si le titre est supérieur à ce qu'on a supposé, il reste de l'argent en dissolution ; on s'en assure en versant 1 centimètre cube de liqueur décime salée ; s'il se produit un trouble, on agite pour éclaircir et on ajoute un nouveau centimètre cube de liqueur, et ainsi de suite, en s'arrêtant quand la dernière quantité de liqueur décime ajoutée ne donne plus aucun trouble. Supposons qu'on ait dû verser 3 centimètres cubes, et que le troisième n'ait pas précipité ; on admet alors que le deuxième n'a été employé qu'à moitié, ce qui rend l'erreur probable la plus petite possible, et comme chaque centimètre cube de liqueur décime correspond à 1 milligramme d'argent, c'est donc 1g,0015 de métal fin que contenait l'alliage. On en déduit facilement son titre.

Si le premier centimètre cube de liqueur décime salée ajouté n'a produit aucun trouble, c'est qu'il ne restait plus d'argent en dissolution ; donc à moins que la précipitation ait été exacte, ce qui est très rare, il reste un excès de liqueur salée ; on recherche cet excès avec la liqueur décime d'argent, en suivant exactement la même marche soit pour effectuer l'opération, soit pour en calculer le résultat.

Ce procédé est celui qu'on doit toujours employer quand on veut obtenir un dosage rigoureux, mais souvent dans la pratique on lui en substitue un autre qui a l'avantage de ne pas nécessiter la connaissance préalable du titre approxi-

matif de la liqueur et qui, dans tous les cas, le détermine : il consiste simplement à préparer une liqueur titrée de sel marin et à la verser au moyen d'une burette jusqu'à ce que le liquide clair obtenu par l'agitation ne précipite plus par l'addition d'une nouvelle portion de liqueur salée. Ce procédé, pour être pratique, nécessite l'emploi d'une liqueur salée assez concentrée; une solution trop diluée, comme la liqueur décime, nécessiterait trop de temps. Mais ce qu'on gagne en rapidité on le perd en précision; et si l'on veut opérer avec exactitude, il faut ne considérer le premier résultat que comme approximatif, reprendre un volume de liqueur égal à celui du premier essai, y verser tout d'un coup la quantité de liqueur salée que l'expérience précédente a montrée être à peu près nécessaire pour la précipitation, puis rechercher l'excès de sel marin au moyen d'une liqueur décime d'argent comme on l'a fait précédemment.

Dosage du chlore et des chlorures solubles. — C'est l'opération inverse de la précédente. On cherche le volume de liqueur normale d'argent qu'il faut verser dans l'essai pour précipiter tout le chlore. Le chlorure d'argent se rassemble mal surtout vers la fin de l'opération, et c'est ce qui a fait proposer des indicateurs colorés : phosphate de soude, arséniate de soude, chromate de potasse. Il est plus simple de s'en dispenser en ajoutant un excès de liqueur d'argent et dosant ensuite cet excès par le procédé indiqué plus haut.

VI. ANALYSES PAR LE PERMANGANATE DE POTASSE

Le permanganate de potasse a été employé pour la première fois en 1846, par Margueritte, pour analyser des minerais de fer. Depuis, son emploi s'est développé, et c'est aujourd'hui l'un des réactifs les plus usités en analyse volumétrique. Nous allons examiner quelques cas où il est avantageux, et parmi eux en première ligne, celui des minerais de fer.

Le principe de la méthode consiste à dissoudre un poids déterminé de minerai dans un acide, à ramener à l'état de protoxyde le fer qu'il contient, puis à y verser une liqueur titrée de permanganate de potasse jusqu'à oxydation complète, ce dont on s'aperçoit à la coloration rose persistante que prend l'essai dès qu'on a ajouté une goutte de liqueur en excès.

Nous avons indiqué comment on prépare et comment on titre une solution de permanganate de potasse (p. 436); nous rappellerons seulement ici que la liqueur employée, qui est systématique, est faite de telle sorte qu'un litre corresponde à l'oxydation de 10 grammes de fer pris à l'état de protoxyde.

Les minerais qu'il est avantageux de traiter par cette méthode sont ceux qui renferment du protoxyde uni à du peroxyde de fer; si ce dernier existait seul, sa réduction par le protochlorure d'étain serait plus rapide, puisque la liqueur n'aurait aucune transformation préalable à subir. Supposons donc qu'on est en présence d'un minerai mixte.

Dissolution du minerai. — On en prélève un échantillon, on le pulvérise très finement et on en dissout un poids déterminé, 0,7 à 1 gramme dans de l'acide chlorhydrique légèrement chauffé (au-dessous de 50 degrés), de

manière à faciliter l'attaque. S'il reste un résidu, on le sépare par filtration et on le calcine avec le filtre dans un creuset de platine; s'il n'est pas blanc (un peu de fer non dissous le rend rouge), on le fond dans un creuset de platine avec 4 à 5 fois son poids d'un mélange de carbonates de potasse et de soude, puis, quand il ne se dégage plus de bulles gazeuses, on reprend par l'eau, on détruit les carbonates par l'acide chlorhydrique, on évapore à sec, on traite de nouveau par l'eau et l'acide chlorhydrique, enfin on réunit la liqueur obtenue ainsi débarrassée de la silice au liquide primitif.

Réduction de la liqueur. — Le minerai une fois dissous, on ramène le fer à l'état de protoxyde au moyen de zinc métallique exempt de fer. A cet effet, on place la dissolution chlorhydrique chaude dans un large tube à essais qu'on maintient incliné et de temps à autre on y fait tomber un petit morceau de zinc; la réduction est plus rapide si on place sur celui-ci une lame ou des fils de platine qui avec lui forment un couple, l'hydrogène se dégage sur le platine, et la surface sur laquelle la réduction s'effectue se trouve alors considérablement augmentée.

A mesure que la réduction s'avance, le liquide perd sa teinte jaune; il est légèrement verdâtre quand elle est terminée. Il faut alors éviter le renouvellement de l'air à sa surface, soit en plaçant une lame de verre sur le vase dans lequel l'opération s'effectue, soit, ce qui est plus sûr, en opérant dans un courant d'acide carbonique, ou simplement en remplissant de ce gaz le vase qui contient la liqueur et en le fermant avec la main; l'acide carbonique y reste assez longtemps pour empêcher l'oxydation de se faire. Dans tous les cas, on ne saurait s'en rapporter à l'absence de coloration seule pour être certain de la désoxydation complète de la liqueur; il convient de faire un essai à la touche avec du sulfocyanure de potassium qui ne doit produire aucune coloration rouge. D'autre part, on n'ajoute le zinc que par petites portions à la fois, de telle façon qu'il n'en reste pas une quantité notable à dissoudre une fois la réduction terminée, ce qui conduirait ou bien à une perte de temps, ou bien à extraire et à laver avec soin le métal en excès.

La réduction effectuée et la dissolution du zinc terminée, on fait tomber goutte à goutte dans la liqueur de fer *froide* et *légèrement acide* le permanganate contenu dans la burette de Gay-Lussac; la première condition est indispensable pour éviter la formation de chlore; la seconde l'est aussi pour empêcher la formation d'un précipité brun de sesquioxyde de manganèse qui, détruisant la transparence du liquide, empêcherait de reconnaître la teinte rose finale. De la quantité de liqueur employée on déduit sans peine celle de fer contenue dans l'essai.

Détermination du protoxyde et du peroxyde. — Pour déterminer les proportions de ces deux oxydes qui se trouvent dans un minerai, on fait l'essai au permanganate, immédiatement après dissolution du minerai, ce qui donne la proportion de fer à l'état de protoxyde; sur une nouvelle prise d'échantillon on effectue les opérations décrites plus haut, pour avoir le fer total, et par différence, on déduit le fer existant à l'état de peroxyde.

Analyse des scories. — La méthode s'applique également à l'analyse des scories de haut fourneau; comme on est certain de rencontrer ici une grande quantité de silice, il faut pousser l'évaporation à siccité afin de la rendre insoluble, reprendre le résidu par un mélange d'eau et d'acide chlorhydrique et filtrer.

ESSAI DES MANGANÈSES

L'emploi successif du permanganate de potasse et de l'acide oxalique donne une méthode très exacte d'analyse des manganèses du commerce.

On prépare une liqueur normale d'acide oxalique qui correspond à 1 équivalent de bioxyde de manganèse par litre, soit à $\frac{1}{20}$ d'équivalent ou 2g,175 pour 50 centimètres cubes. On pulvérise finement un échantillon de minerai et on le chauffe vers 120 degrés, de manière à chasser l'eau accidentellement introduite, sans dépasser cette température pour ne pas détruire le composé Mn^2O^3, HO, qui se trouve fréquemment associé au bioxyde. La poudre étant bien sèche, on en pèse 2g,175 qu'on introduit dans un ballon assez grand, où l'on verse ensuite 40 centimètres cubes de liqueur oxalique, puis 5 d'acide sulfurique concentré, et quand les carbonates qui accompagnent le manganèse sont décomposés, on chauffe de manière à dissoudre tout le bioxyde; s'il arrive que la dissolution ne s'effectue pas complètement, on ajoute 5 centimètres cubes de liqueur oxalique, et une fois la décomposition obtenue, on étend d'eau de façon à faire environ 300 centimètres cubes; si la liqueur est trouble, on la filtre. On lui ajoute alors de l'acide sulfurique, et on y verse le permanganate de potasse avec la burette jusqu'à ce qu'apparaisse la coloration rose. On fait ensuite facilement le calcul, la réaction qui se produit étant la suivante :

$$5\,C^4H^2O^8 + 2\,(Mn^2O^7, KO) + 6\,SO^4H = 10\,C^2O^4 + 18\,H^2O^2 + (MnO, SO^3), + 2(KO, SO^3).$$

ESSAI DES NITRATES

Méthode de Pelouze. — L'emploi successif du protochlorure de fer et du permanganate de potasse a fourni à Pelouze un procédé pour titrer les nitrates alcalins; la réaction fondamentale est la suivante :

$$2\,AzO^6K + 12\,FeCl + 8\,HCl = 6\,Fe^2Cl^3 + 2\,KCl + 8\,HO + 2\,AzO^2 + [6.127,7$$
$$+ 2.100,8 + 8.34,5 - 2.21,6 - 2.110,4 - 12.41,0 - 8.39,3] \quad [+ 173,2]$$

c'est-à-dire que 101 grammes de nitrate de potasse font passer 168 grammes de fer de l'état de protochlorure à celui de perchlorure.

On pèse 1 gramme du nitre à essayer d'une part, et de l'autre 1g,7 de fer (fil à fleurs), que l'on dissout dans l'acide chlorhydrique concentré avec les précautions déjà indiquées. Quand il a disparu, on ajoute le nitrate et on fait bouillir de manière à éliminer complètement le bioxyde d'azote qui, au premier abord, contracte combinaison avec le chlorure. Au bout de quelque temps, on laisse refroidir la liqueur et on y titre l'excès de protochlorure de fer au moyen du permanganate alcalin.

VII. HYDROTIMÉTRIE

Principe de la méthode. — Les eaux employées à l'alimentation ou aux usages domestiques doivent remplir certaines conditions : l'analyse chimique d'une part, l'analyse bactériologique de l'autre, permettent de reconnaître et de doser les différentes substances ou les différents organismes qui se trouvent dans une eau et d'affirmer si elle remplit ou non ces conditions. La recherche des bactéries doit toujours être effectuée, mais quand on a simplement en vue de décider si une eau déterminée est potable ou susceptible d'être employée pour le savonnage, l'alimentation des chaudières, etc., on peut remplacer souvent l'analyse complète par un essai dit *essai hydrotimétrique*, suffisant pour s'assurer que les conditions requises sont remplies.

Les nombreuses analyses d'eaux qui ont été effectuées ont conduit à reconnaître que le nombre des substances minérales capables d'exercer une influence réelle sur la qualité des eaux est fort restreint et que pratiquement il se réduit aux sels de magnésie et de chaux. Aussi ce sont là les substances dont il importe d'évaluer la proportion dans une eau déterminée.

C'est à Clarke qu'on doit les premiers essais hydrotimétriques. Sa méthode, qu'on n'a fait que perfectionner depuis, repose sur la propriété que possède le savon de rendre l'eau mousseuse quand elle est pure, et de ne produire de mousse dans les eaux chargées de sels terreux et particulièrement de sels à bases de chaux et de magnésie, qu'autant que ces sels ont été décomposés par une portion équivalente de savon et qu'il reste un petit excès de celui-ci dans la liqueur. La dureté d'une eau étant proportionnelle à la quantité de sels terreux qu'elle contient, le volume de teinture alcoolique de savon nécessaire pour y produire de la mousse peut donner la mesure de sa dureté.

MÉTHODE DE BOUTRON ET BOUDET. — Tel est le principe de la méthode qui a surtout été développée par MM. Boutron et Boudet, et qui dans leurs mains a acquis une précision telle qu'elle peut remplacer, au point de vue spécial des eaux potables, l'analyse chimique ordinaire si longue et si délicate. Voici les indications fournies par ces savants, relativement à la manière d'opérer.

Tout d'abord il est facile de saisir le moment où la substance ayant été neutralisée, le savon est en excès; en effet il est aisé de constater que si l'on verse dans 40 centimètres cubes d'eau distillée quelques gouttes de teinture alcoolique de savon et qu'on agite le mélange, il se forme aussitôt à la surface du liquide une couche de mousse légère et persistante. Si au contraire on prend une eau contenant des sels de chaux et de magnésie, on constate qu'il faut ajouter une certaine quantité de teinture de savon, et dès que ces bases sont saturées la mousse apparaît. Le phénomène est très net et si facile à saisir que la dissolution alcoolique du savon peut être considérée comme un réactif extrêmement sensible pour déceler et doser les sels calcaires et magnésiens dans les eaux de source ou de rivière.

Mais les savons ayant une composition très variable, on conçoit qu'il faut titrer la liqueur d'épreuve. Le procédé auquel MM. Boutron et Boudet se sont

arrêtés, consiste à utiliser précisément la neutralisation d'un poids déterminé d'un sel de chaux. A cet effet, on prépare une dissolution contenant $\frac{1}{4000}$ ou 0g,25 de chlorure de calcium pur, fondu, par litre d'eau distillée.

D'autre part, la liqueur de savon s'obtient en pesant :

Savon blanc de Marseille.	100 grammes.
Alcool à 90°	1600 —

On dissout le savon dans l'alcool en chauffant jusqu'à l'ébullition, on filtre pour séparer les matières insolubles, et on ajoute à la dissolution filtrée 1 litre d'eau distillée. On obtient ainsi 2.700 grammes d'une liqueur qui a *sensiblement* toujours la même composition.

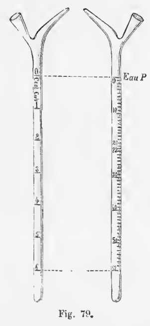


Fig. 79.



Fig. 79 *bis*.

Le titrage s'effectue au moyen d'une burette spéciale représentée par la figure 79 et telle qu'une capacité de 2cc,4 prise à partir d'un trait circulaire tracé au sommet se trouve divisée en 23 parties égales. Le zéro est marqué après la première division, en sorte que le trait qui correspond à 2cc,4 à partir du trait circulaire, porte le n° 22; la graduation se continue d'ailleurs plus bas de la même manière jusqu'à 57. La raison qui a fait placer le zéro à une division au-dessous du trait circulaire, est que le volume de liquide normal contenu dans une division est précisément celui qui est nécessaire pour communiquer à la quantité d'eau sur laquelle on opère (40cc $= \frac{1}{25}$ de litre), la propriété de mousser si elle est pure. Ce n'est donc qu'à partir de ce moment qu'il convient de compter la liqueur de savon comme servant à la neutralisation des bases terreuses.

A cette burette on adjoint, pour les essais, un flacon bouché à l'émeri (fig. 79 *bis*),

de 60 à 80 centimètres cubes de capacité, jaugé à 40 centimètres cubes par un trait circulaire.

La liqueur d'épreuve, ou liqueur normale, doit être telle que les 23 divisions comprises entre le trait circulaire supérieur et la division 22 soient rigoureusement nécessaires pour produire une mousse persistante dans 40 centimètres cubes de chlorure de calcium à $\frac{1}{4000}$. Pour la titrer on prend donc 40 centimètres cubes de liqueur calcaire normale dans le flacon, et on détermine la quantité de teinture de savon mesurée avec la burette qu'il faut verser pour obtenir par l'agitation une mousse persistante. En général il faut un nombre de divisions différent de 22; supposons que ce soit 21, on calcule facilement la quantité d'eau qu'il y a lieu à ajouter à la teinture, en admettant qu'il faut environ $\frac{1}{23}$ d'eau pour modifier le titre, d'une division de la burette; donc ici on ajoutera $\frac{1}{23}$ du volume primitif. Comme cette hypothèse n'est qu'approchée, on fera un nouvel essai suivi, s'il y a lieu, d'une correction nouvelle.

La liqueur normale ainsi obtenue correspond, pour 22 divisions de la burette, à $\frac{0^g,01}{22} = 0^g,00145$ de chlorure de calcium, c'est-à-dire que pour chaque division de la burette ajoutée dans les 40 centimètres cubes de notre eau, 1 litre de cette eau, contient une quantité de bases terreuses équivalente à $\frac{0,01 \times 25}{22} = 0,0114$ de chlorure de calcium; comme on peut apprécier facilement $\frac{1}{2}$ division, l'erreur commise par litre est seulement $\frac{0,0114}{2} = 0,0057$. On en conclut que la méthode est exacte à 5 ou 6 milligrammes près.

D'autre part, si pour neutraliser 40 centimètres cubes de liqueur calcaire normale, il faut $2^{cc},4$ de teinture de savon, pour 1 litre il en faudra $2,4 \times 25$; or 2700 grammes de teinture alcoolique contiennent 100 grammes de savon, soit $\frac{1}{27}$, donc $2,4 \times 25$ centimètres cubes en contiendront $\frac{1}{27} \times 2,4 \times 25$, en admettant que la teinture alcoolique ait pour densité 1, nombre évidemment trop fort. 1 division de la burette ajoutée dans un essai de 40 centimètres cubes d'une eau indique donc qu'un litre de la même eau exigera pour être saturée $\frac{1}{27} \times \frac{2,4 \times 25}{23} = \frac{61}{621} = 0^g,098$ c'est-à-dire sensiblement 1 décigramme, en tenant compte de la variation de densité.

Il résulte de ceci que le nombre de divisions de liqueur normale de savon employé dans l'essai d'une eau donnera le nombre de décigrammes de savon qu'il faudra ajouter à cette eau pour obtenir une mousse persistante. Et comme les eaux contiennent non seulement de la chaux, mais de la magnésie, le résultat sera exprimé en chaux équivalente à la somme des deux oxydes.

Supposons qu'une eau ait donné 20 à l'hydrotimètre, cela indiquera :

1° Le numéro d'ordre que l'eau examinée occuperait dans une classification méthodique où l'eau pure serait représentée par 0 degré;

2° La proportion de chlorure de calcium équivalente aux sels de chaux et de magnésie contenus dans 1 litre de cette eau, soit $0,0114 \times 20 = 0^{g},228$;

3° La proportion de savon que neutraliserait 1 litre de cette eau, soit 20 décigrammes.

Chaux. — Magnésie. — L'analyse hydrotimétrique permet d'aller plus loin et de déterminer la quantité totale de chaux, celle de magnésie, enfin la proportion de sels de chaux qui se précipite par l'ébullition.

A cet effet, après avoir déterminé le titre hydrotimétrique, comme nous l'avons indiqué, on précipite totalement la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, on filtre, et dans la liqueur obtenue on prend de nouveau le titre hydrotimétrique qui correspond à la magnésie; par différence on a la quantité de chaux précipitée.

Carbonate de chaux. — D'autre part on soumet une nouvelle portion de 40 centimètres cubes d'eau à l'ébullition pendant une demi-heure, on ramène au volume primitif avec de l'eau distillée, puis on filtre après avoir agité et on laisse refroidir. On isole ainsi le carbonate de chaux que l'ébullition a précipité. Le degré hydrotimétrique mesuré alors fait connaître par différence la proportion de carbonate de chaux que l'eau a abandonnée.

Acide carbonique. — A côté des éléments solides, l'eau tient toujours en dissolution des matières gazeuses, et parmi elles l'acide carbonique libre se rencontre fréquemment; l'hydrotimétrie permet d'en déterminer la quantité.

Des mesures directes ont en effet montré que, si on mélange de l'eau distillée chargée d'acide carbonique avec une petite quantité d'eau de savon, celle-ci ne mousse plus et qu'il faut en ajouter une quantité notable avant de produire ce phénomène. Une eau qui contient $\frac{1}{10}$ de son volume d'acide carbonique exige 21°,5 de liqueur hydrotimétrique, une eau au $\frac{1}{20}$ en exigera 11 degrés, soit 2°,19 pour une eau qui contiendrait $\frac{1}{100}$ d'acide carbonique, nombre qui donne une idée de la précision des mesures.

Les essais tels que nous les avons indiqués jusqu'à présent sont donc troublés par la présence de l'acide carbonique, et si l'on n'y prenait garde on pourrait attribuer à de la chaux un précipité dû à ce gaz. Nous verrons plus loin (p. 472) comment on peut se mettre à l'abri de cette cause d'erreur.

Acide sulfurique. — Pour déterminer l'acide sulfurique d'une eau on détermine d'abord son degré hydrotimétrique, et l'on soumet ensuite pendant une demi-heure à l'ébullition un volume connu de cette eau. Nous avons vu que de cette manière on se débarrasse du carbonate de chaux et de l'acide carbonique libre; on laisse refroidir, on rétablit le volume primitif avec de l'eau distillée et on prend de nouveau le titre hydrotimétrique. Supposons qu'on ait trouvé 16; on peut calculer simplement le poids de nitrate de baryte cor-

respondant à ce nombre, ajouter la quantité trouvée de ce sel à l'essai (ce qui se fait facilement au moyen d'une liqueur titrée), on a alors un essai qui, si aucun précipité ne se formait, aurait un degré hydrotimétrique égal à 32. En réalité il se fait un précipité de sulfate de baryte dont il est facile de mesurer la valeur en prenant de nouveau le titre hydrotimétrique. Si on le trouve égal à 20 par exemple, il y a eu perte de 12 degrés qui représentent une quantité d'acide sulfurique facile à calculer.

Chlore. — Le dosage du chlore se fait comme celui de l'acide sulfurique avec du nitrate d'argent en place de nitrate de baryte.

DÉTERMINATION DU DEGRÉ HYDROTIMÉTRIQUE DES EAUX

Matériel. — D'après ce qui précède, on voit que le matériel hydrotimétrique n'est pas compliqué. Il se compose :

1° D'un hydrotimètre;

2° D'un flacon d'essai de 60 centimètres cubes de capacité jaugé à 10, 20, 30 et 40 centimètres cubes par des traits circulaires;

3° D'un flacon de liqueur hydrotimétrique;

4° D'un flacon d'eau distillée;

5° D'un flacon d'une dissolution d'oxalate d'ammoniaque au soixantième;

6° D'un flacon d'azotate de baryte titré à 20 degrés pour 1 centimètre cube;

7° D'une pipette divisée en dixièmes de centimètre cube;

8° D'un ballon jaugé par un trait circulaire marqué à la base du col;

9° D'une lampe à alcool avec un support à ballon;

10° D'un entonnoir en verre avec filtres;

11° D'un agitateur;

12° D'un thermomètre;

13° D'une dissolution de nitrate d'argent titrée à 20 degrés pour 1 centimètre cube.

Ces différents objets peuvent trouver place dans une petite boîte qu'il est facile d'emporter partout où on a des dosages à effectuer et qui constitue le *Nécessaire* hydrotimétrique.

Essais préliminaires. — Les essais ne réussissent bien que quand le titre hydrotimétrique à mesurer ne dépasse pas 30 degrés; il convient donc, pour s'assurer qu'une eau donnée remplit cette condition, de faire un essai préliminaire. A cet effet on verse 1 centimètre cube de liqueur savonneuse dans 20 à 25 centimètres de l'eau à analyser et on agite le mélange; si au bout de quelques instants l'eau prend une teinte opaline sans donner de grumeaux, on peut faire l'essai; si, au contraire, des grumeaux apparaissent, c'est que l'eau est trop chargée de substances minérales; on l'étend alors de 2 à 3 fois son volume d'eau distillée. Il va sans dire que celle-ci doit avoir un titre hydrotimétrique bien égal à 0 degré, et qu'on multipliera par 2 ou par 3 le nombre de degrés trouvés à l'hydrotimètre.

Enfin, la liqueur hydrotimétrique s'altérant au bout d'un certain temps, il faut avant de commencer une série d'essais s'assurer qu'elle a bien le titre voulu, cela au moyen d'une liqueur calcaire normale.

Essai. — Pour faire l'essai d'une eau on en mesure 40 centimètres cubes à l'aide du flacon jaugé après l'avoir étendue comme il est dit plus haut, s'il y a lieu, et on y ajoute peu à peu la liqueur hydrotimétrique contenue dans la burette en examinant de temps en temps si elle produit une mousse persistante; celle-ci doit former une couche d'un demi-centimètre au-dessus du liquide et persister dix minutes; le nombre de degrés indiqués alors par la burette est le degré hydrotimétrique de l'eau examinée.

Par comparaison avec des essais antérieurement faits sur d'autres eaux, ce degré pourra donner de précieux renseignements; à lui seul il indique la quantité de savon qu'une eau déterminée précipitera avant de donner un effet utile pour le blanchissage du linge.

Exemple de calcul des matières dissoutes. — Supposons qu'après avoir fait les opérations précédemment indiquées, on ait trouvé :

1° Le degré hydrotimétrique de l'eau à l'état naturel	25 degrés.
2° Le degré de l'eau précipitée par l'oxalate d'ammoniaque	11 —
3° Le degré de l'eau bouillie et filtrée.	15 —
4° Le degré de l'eau bouillie, filtrée et précipitée par l'oxalate d'ammoniaque..	8 —

Il faut d'abord corriger le troisième résultat, le carbonate de chaux étant un peu soluble dans l'eau; l'expérience ayant montré que la correction consiste à retrancher 3 degrés du résultat trouvé, il convient donc de remplacer 15 par 12.

Voici maintenant l'interprétation de ces résultats :

1° Le premier nombre (25) représente la dureté totale (acide carbonique, carbonate et autres sels de chaux, sels de magnésie);

2° Du deuxième nombre on déduit, comme nous l'avons indiqué, 14 degrés pour la dureté due aux seuls sels de chaux;

3° Le troisième nombre corrigé (12 degrés) représente les sels de chaux, sauf le carbonate et les sels de magnésie, par conséquent $25 - 12 = 13$ degrés représentent l'acide carbonique et le carbonate de chaux;

4° Le dernier nombre (8 degrés) représente les sels de magnésie;

5° Les sels de chaux étant représentés par 14 degrés, ceux de magnésie par 8 degrés, soit en tout 22 degrés, il reste sur 25 degrés, titre général, 3 degrés pour l'acide carbonique.

En résumé l'eau examinée contient :

1° Acide carbonique	3 degrés.
2° Carbonate de chaux.	10 —
3° Autres sels de chaux	4 —
4° Sels de magnésie.	8 —
Titre hydrotimétrique. . . .	25 degrés,

résultats qu'on transforme facilement en poids rapportés au litre en multipliant le nombre de degrés du tableau précédent par des coefficients calculés à l'avance et qui sont les suivants :

Acide carbonique.	0,005
Carbonate de chaux	0,0103
Sulfate de chaux.	0,014
Sulfate de magnésie.	0,0125

En sorte que l'eau analysée contenait par litre :

Acide carbonique.	0,015
Carbonate de chaux	0,193
Sulfate de chaux.	0,056
Sulfate de magnésie.	0,159

soit en totalité 0,259 de matière minérale par litre.

On étendra facilement ce mode de calcul au dosage de l'acide sulfurique et du chlore.

SEPTIÈME PARTIE

ANALYSES ÉLECTROLYTIQUES

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS

Historique. — C'est en 1867 que Luckow imagina le premier procédé électrolytique capable de lutter avec avantage avec les autres méthodes de dosage des matières métalliques. La grande simplicité de ce procédé dont l'application ne nécessitait aucune surveillance, tenta l'industrie, et c'est aux usines de Mansfeld qu'il fut employé pour la première fois à l'essai des schistes cuivreux. Il s'est généralisé depuis et on est parvenu à doser avec une grande précision le zinc, les métaux du groupe du fer, le mercure, le cuivre, les métaux précieux, etc.

On ne devait pas s'arrêter là : on tenta des séparations, et dans certaines conditions bien déterminées de concentration, de quantités relatives des matières à séparer, d'intensité de courant, de durée de l'opération, on parvint à en réaliser un grand nombre; il est vraisemblable qu'en précisant avec soin les conditions des expériences, on parviendra à les effectuer presque toutes.

Malgré les desiderata nombreux que présentent encore les méthodes actuellement en usage, et même en limitant leur emploi aux cas les plus simples, elles ont déjà rendu de très grands services, et grâce au développement considérable qu'ont pris les installations électriques, et qui permettent de conduire l'électricité en tous les points d'un laboratoire, comme on distribue aujourd'hui par des canalisations appropriées le gaz, l'oxygène, le vide, etc., il est raisonnable de penser que d'ici peu certains métaux, tels que le cuivre, seront toujours dosés de préférence par voie électrolytique.

Nous examinerons seulement les procédés dont l'usage est le plus répandu.

I. MATÉRIEL EMPLOYÉ

Le matériel des dosages électrolytiques se compose d'une source d'électricité, avec tout ce qui est nécessaire pour modifier d'une manière déterminée l'intensité du courant ou pour mesurer celle-ci, puis d'un appareil dans lequel s'effectue l'électrolyse.

1° GÉNÉRATEURS D'ÉLECTRICITÉ

PILES

A l'origine on se servait exclusivement de piles, on emploie concurremment aujourd'hui les machines magnéto- ou dynamo-électriques et les accumulateurs. Les piles les plus employées en France sont celles de Leclanché, de Bunsen, de Daniell, de Grove, de Marié-Davy, trop connues pour qu'il soit nécessaire de les décrire. En Allemagne on utilise en outre celles de Meidinger et de Pincus. La figure 80 représente l'élément de Meidinger : il se compose d'un vase extérieur G en verre, de forme spéciale, au fond duquel est placé un verre g et un anneau de cuivre relié à l'extérieur par un conducteur D isolé par de la gutta-percha. Une lame de zinc Z, ayant la forme de celles des éléments Bunsen, mais moins haute, est placée dans la partie la plus large du vase G

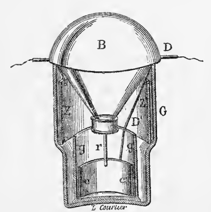


Fig. 80.

et maintenue par un épaulement formé à l'intérieur de celui-ci ; elle constitue le deuxième pôle de la pile. On remplit aux trois quarts le vase G avec une solution contenant 1 partie de sulfate de magnésie pour 7 d'eau, et dans une sorte de ballon B qui complète l'appareil on met des cristaux de sulfate de cuivre et de l'eau; on ferme le ballon avec un bouchon percé d'un trou par lequel passe un tube r, et on le renverse dans le liquide du vase G. Un courant ne tarde pas à se produire; son intensité va d'abord en augmentant pendant 3 semaines et, à partir de ce moment, elle reste très sensiblement constante pendant 3 et 4 mois. La pile de Pincus n'est qu'une modification de celle de Meidinger.

Les piles à liquide ont le grand inconvénient d'exiger pour leur mise en marche des préparatifs souvent assez longs. A la vérité, certaines d'entre elles, comme celle dont nous venons de parler, peuvent durer plusieurs mois, mais alors on risque fort de les user en pure perte et de ne point les trouver

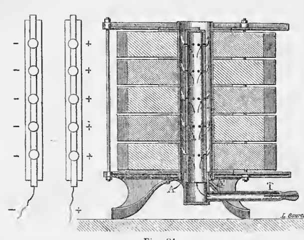


Fig. 81.

prêtes quand on en a besoin. Les piles thermo-électriques présentent sur elles de grands avantages; elles donnent instantanément un courant dont l'intensité peut être très grande, à la condition d'employer un nombre suffisant d'éléments et avec une dépense qui cesse dès qu'on ne se sert plus du courant. En outre, si l'on emploie pour les faire fonctionner une flamme de gaz d'un débit constant,

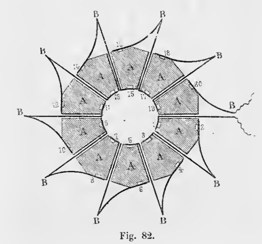


Fig. 82.

celui-ci étant assuré par un régulateur, on obtient une force électro-motrice constante.

Les piles thermo-électriques les plus usitées sont celles de Clamond et de Noë. La figure 81 représente une coupe de la pile de Clamond et permet de voir

l'appareil de chauffage. Les éléments sont constitués par un alliage de zinc et d'antimoine associé au fer; chaque série de 10 éléments forme une couronne circulaire disposée comme l'indique la figure 82; les soudures de rang impair se trouvent ainsi au centre de la couronne, celles de rang pair à la circonférence et plusieurs séries de couronnes sont superposées et peuvent à volonté être réunies soit en quantité, soit en tension. Une pile de 50 couples dépense 170 litres de gaz à l'heure et équivaut à $\frac{5}{3}$ de Bunsen.

Nous donnons ci-dessous la force électro-motrice des principales piles :

FORCE ÉLECTRO-MOTRICE DES PRINCIPALES PILES

	VOLTS	INTENSITÉ (AMPÈRES)
	—	—
Daniell	1,10	0,20
Bunsen et Grove	1,96	»
Latimer Clark	1,457	»
Leclanché	1,480	0,20
Meidinger	»	0,15

MACHINES ÉLECTRIQUES

Les machines de tous les systèmes peuvent être employées à la condition de

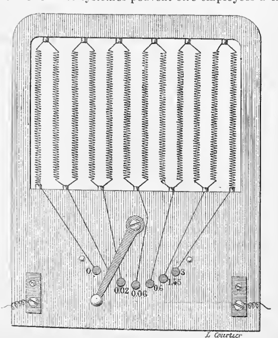


Fig. 83.

fournir un courant continu avec une faible différence de potentiel. En outre, l'intensité du courant doit pouvoir varier dans d'assez larges limites; on obtient

cette variation soit par un jeu convenable de courroies en modifiant la vitesse de rotation, soit plus simplement en intercalant dans le circuit parcouru par le courant en dehors de la machine des résistances variables. La figure 83 montre une disposition qui permet, au moyen de spirales de résistance et de 6 contacts, d'obtenir des résistances de 0,01, 0,02, 0,06, 1,45 et 3 ohms suffisantes pour tous les dosages. En combinant avec ces différentes résistances la vitesse de la machine, qui peut varier par exemple de 700 à 100 tours à la minute, on obtient pour un courant primitif de 7,5 ampères, 35 valeurs de l'intensité comprises entre la valeur précédente et $0^{amp},02$ avec les vitesses de 700, 500, 300, 200 et 100 tours, qui ne nécessitent que 5 changements.

Une machine magnéto-électrique aussi faible permet d'effectuer à la fois un grand nombre d'opérations semblables, mais elle ne saurait servir pour des recherches différentes, pour doser, par exemple, du fer en même temps que de l'antimoine et du cuivre.

Machines dynamo-électriques. — Nous décrirons comme exemple, et d'après Blas, la machine dynamo-électrique installée par Classen dans son laboratoire d'Aix-la-Chapelle :

« Cette machine absorbe un peu plus de 1 cheval-vapeur; à la vitesse de 1000 tours par minute elle donne un courant de 60 ampères et aux bornes une différence de potentiel de 10 volts. Siemens a construit pour elle un système particulier de résistance constituée par une sorte de tamis de laiton, qui permet d'effectuer simultanément un certain nombre d'opérations électrolytiques exigeant des intensités et des forces électro-motrices différentes sans que ces opérations se gênent l'une l'autre. Le courant de la machine est introduit dans ce système de résistance, divisée en un grand nombre de parties ; la force électro-motrice est constante dans chacune de ces parties, et elle reste telle lorsque, pour opérer une décomposition électrolytique, on prélève sur une ou plusieurs d'entre elles un courant dérivé relativement faible. Cette force électro-motrice diffère, d'autre part, suivant la partie de la résistance où l'on prend le courant.

« La personne chargée de la conduite de la machine doit veiller à ce que, pendant la marche, la force électromotrice en un point donné du circuit soit constante. Ce contrôle est pratiqué à l'aide d'un indicateur de force électromotrice. Cet instrument qui, dans la figure 84, se trouve représenté en R est mis en communication, par des fils minces, avec les deux bornes extrêmes de la résistance; il consiste en un électro-aimant vertical, devant l'un des pôles duquel est placée une pièce de fer mobile sur un couteau, et qui, possédant la même polarité, est repoussée d'autant plus loin que le pouvoir magnétique de l'électro-aimant, et par conséquent le courant qui parcourt ce dernier, sont plus forts; la grandeur de l'écartement est lue sur une échelle divisée, devant laquelle se déplace une aiguille attachée à la pièce de fer repoussée. Comme les indications de l'appareil ne sont pas tout à fait indépendantes du magnétisme rémanent, il faut que, dans l'instrument, le courant ait toujours la même direction. A cet effet, un petit aimant permanent, susceptible d'un mouvement de rotation, est placé devant le pôle inférieur de l'électro-aimant, de façon à

indiquer le sens du courant dans l'instrument et à arrêter l'aiguille dans le cas où cette direction ne serait pas celle qui convient; il faut alors donner aux deux fils une direction inverse. Une bague de laiton est placée sur l'aiguille qui, avant l'introduction du courant, doit alors être ramenée au zéro; s'il en est

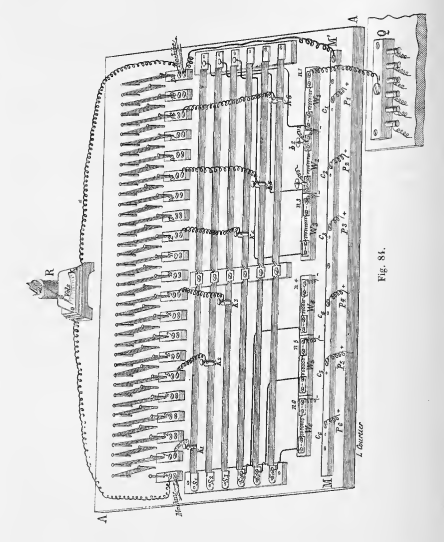


Fig. 84.

autrement, c'est que l'instrument est mal réglé; dans tous les cas, avant de s'en servir, on retire la bague.

« La machine dynamo-électrique est reliée par des conducteurs de cuivre, courts et forts, avec les bornes extrêmes de la résistance à tamis de laiton MM. Ces tamis sont disposés en zigzag; la moitié d'entre eux sont rattachés à des bornes à vis de pression.

« Dans l'appareil la résistance est divisée en 20 parties égales, indiquées par les chiffres 1, 2, 3, 4, etc. ; le courant entre par la borne 0 et sort par la borne 20. La différence entre les deux bornes extrêmes étant de 10 volts, elle sera entre deux bornes consécutives de $\frac{1}{2}$ volt, en sorte qu'elle sera, à la borne 19, de $\frac{1}{2}$ volt ; à la borne 18, de 1 volt, et ainsi de suite.

« Afin de pouvoir mesurer à chaque opération l'intensité du courant utilisé, on dispose sur la plaque d'assise AA, à côté de la résistance à tamis de laiton, six barres de fer à T galvanisé S_1, S_2, S_3... S_6, constituant des résistances de $0^{ohm},1$; elles sont reliées respectivement par des fils conducteurs avec les bornes W_1, W_2..., W_6 situées vis-à-vis d'autres bornes p_1, p_2..., p_6 que porte une barre de laiton MM'. Au moyen des pinces à vis de pression K_1, K_2, K_3..., etc., placées sur les barres S_1, S_2, S_3..., etc., on peut faire communiquer celles-ci avec les bornes 1, 2, 3, etc., de la résistance, et en s'arrangeant de manière telle que les barres 1, 2 ou 3 soient reliées à S_1 ; 4, 5 ou 6 à S_2, etc., la plus grande intensité se trouve alors à la borne W_1 qui communique avec la barre S_1 ; la plus faible en W_6 (1). »

Manière d'opérer. — En résumé, on est parvenu, avec la disposition précédente, à scinder la force électromotrice totale en fractions connues et on a constitué des pôles positifs p_1, p_2... p_6 correspondant à autant de pôles négatifs n_1, n_2..., n_6 ; on pourrait d'ailleurs augmenter encore le nombre des prises en rejoignant, comme il est fait sur la figure pour le pôle n_1, un pôle déterminé avec une lame métallique Q munie de serre-fils.

Pour connaître l'intensité du courant ainsi dérivé pendant une détermination électrolytique, il suffira d'intercaler, par exemple s'il s'agit de W_2, un ampèremètre entre b_2 et c_2. Si l'on voulait avoir l'intensité du courant à son passage dans W_2, on l'intercalerait entre a_2 et b_2.

Pour se rendre compte de la marche de la machine et de la manière exacte dont le courant est affaibli par son passage à travers les différentes parties de la résistance, il suffit d'effectuer des mesures à l'aide d'un galvanomètre. Il est alors possible de dresser un tableau comme celui que nous donnons ci-dessous et qui convient à la machine d'Aix-la-Chapelle.

(1) *Analyses électrolytiques quantitatives.* Méthode de Classen, par Blas. — Paris, Carré, 1885.

DÉSIGNATION DES BORNES MISES EN COMMUNICATION		FORCE ÉLECTROMOTRICE DES COURANTS PASSANT PAR LES BORNES
		Volts.
W_1.....	1......	10,30
	2......	9,90
	3......	9,40
W_2.....	4......	8,95
	5......	8,30
	6......	7,75
W_3.....	7......	7,20
	8......	6,65
	9......	5,95
W_4.....	10.....	5,50
	11.....	5,05
	12.....	4,50
W_5.....	13.....	4,00
	14.....	3,45
	15.....	2,85
	16.....	2,30
W_6.....	17.....	1,70
	18.....	1,10
	19.....	0,56
	20.....	0,007

Quant à la valeur des machines au point de vue de leur emploi à l'analyse, elle est mise hors de doute par des essais comme ceux qui ont été faits par Ludwig au laboratoire de Classen. Il a opéré simultanément douze électrolyses sur des liqueurs de fer, de cobalt, d'étain et d'antimoine qui exigent, comme on le verra, pour leur réduction des forces électromotrices assez différentes; les résultats ont été d'une exactitude qui témoigne en outre en faveur des méthodes électrolytiques.

CORPS DISSOUS		QUANTITÉS TROUVÉES	
DÉSIGNATION	TENEUR EN GRAMMES	MÉTAL DÉPOSÉ	QUANTITÉ CORRESPONDANTE DU CORPS DISSOUS
Fe^2O^3	0,3546	0,2479	0,3541
id.	0,3836	0,2961	0,3844
Co	0,2624	0,2619	0,2619
id.	0,2234	0,2231	0,2231
Sn	0,1145	0,1142	0,1142
id.	0,2290	0,2290	0,2290
SbS^3	0,2025	0,1444	0,2019
id.	0,1890	0,1348	0,1885
id.	0,1670	0,1189	0,1663
Sulfate de cuivre.	0,8374	0,2133	»
id.	0,8768	0,2225	»
id.	0,7905	0,1991	»

Si l'on emploie des piles, il faut pouvoir réduire à volonté leur intensité au moyen de résistances convenables; on y arrive à l'aide de boîtes de résistance, qu'il est d'ailleurs facile de construire soi-même, au moyen d'un fil dont on a mesuré la résistance par mètre, et dont on en enroule des quantités convenables sur des bobines. La boîte de résistance pouvant se trouver dans un laboratoire exposée aux vapeurs acides, il y a intérêt à remplacer les broches par des contacts au mercure ; à cet effet les extrémités des diverses bobines aboutissent à des godets pleins de ce métal, et pour introduire une résistance déterminée dans le circuit, on réunit les deux godets correspondants par un crochet de contact; on peut même supprimer totalement les pièces de laiton et établir la communication seulement avec du mercure.

A défaut de boîte de résistance, on peut cependant effectuer des dosages très variés en introduisant dans le circuit une résistance liquide dont on augmente ou dont on diminue l'importance en enfonçant ou en relevant l'électrode qui amène le courant. Un tel rhéostat à liquide est facile à construire avec une éprouvette à pied ordinaire contenant du sulfate de zinc dissous; le courant arrive et sort par des disques de zinc amalgamé; mais comme le sulfate de zinc se polarise, il faut employer des éprouvettes larges, ayant de 8 à 10 centimètres de diamètre et, dans des expériences consécutives, renverser le sens du courant.

2° APPAREILS D'ÉLECTROLYSE

Les différentes dispositions adoptées ont toutes ce caractère commun de présenter une électrode offrant une large surface de contact avec la liqueur à électrolyser et formée dans la majeure partie des cas de lames de platine, quelquefois de fils aplatis. Les vases destinés à contenir les liquides sont, suivant les cas, des verres de Bohême, des creusets ou des capsules de platine. Les principaux appareils usités sont les suivants :

1° Appareil des usines du Mansfeld. — Le courant est fourni par des piles de Pincus, modification de celles de Meidinger, construites avec des

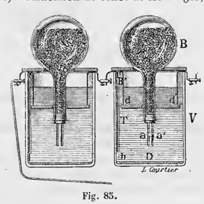


Fig. 85.

vases à piles ordinaires et des ballons. La couronne de zinc supérieure est remplacée par un disque de même métal (fig. 85), supporté par trois fils de cuivre

et percé d'un trou central pour laisser passer le col du ballon; un des fils de suspension sert de pôle, l'autre est constitué par un disque de cuivre placé au fond du vase et relié avec l'extérieur par un fil recouvert de gutta-percha; de cette manière les différentes parties des 2 pôles sont à des distances à peu près égales en tous les points et plongent dans une liqueur qui a bien la même composition, la diffusion se faisant suivant une tranche horizontale. Comme dans la pile de Meidinger, l'intensité va en augmentant pendant un certain temps pour diminuer ensuite; une batterie peut durer 7 à 8 semaines avec une intensité convenable, mais au bout de ce temps il faut renouveler les liquides. Les disques de cuivre ne doivent pas être trop éloignés des disques de zinc; une distance de 75 millimètres entre eux est la plus convenable.

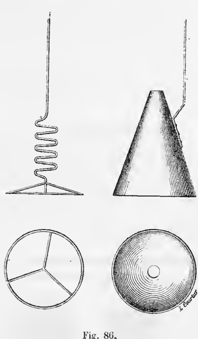


Fig. 86.

L'électrode négative de l'appareil à électrolyse est constituée par un cône de platine (fig. 86) pesant environ 20 grammes; l'électrode positive est un gros fil, contourné en spirale, fixé sur un pied et mis en communication avec le pôle cuivre de la batterie. Quant à la position relative du cône par rapport à la spirale, elle varie un peu avec la nature des dissolutions cuivriques, auxquelles cet appareil est surtout destiné; dans tous les cas, la spirale est placée au centre du cône, et la distance entre le bord inférieur de celui-ci et la base de la spirale doit être de 1 centimètre pour les substances riches en cuivre, de $\frac{1}{2}$ centimètre seulement pour les autres.

2° Appareil de Herpin (fig. 87). — Cet appareil, qui n'est qu'une modification du précédent, s'applique surtout à l'analyse des matières riches en cuivre, comme le sont les maillechorts. Il se compose d'une grande capsule en

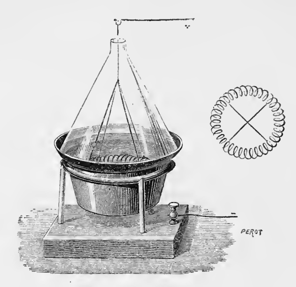


Fig. 87.

platine pesée, posée sur un trépied métallique, qui sert d'électrode négative ; l'électrode positive est constituée par une spirale de platine qui plonge dans la solution que renferme la capsule. Pour éviter les pertes de liquide par projection pendant l'opération, le tout est recouvert d'un entonnoir en verre.

3° Appareil de M. Riche (fig. 88). — Ici le vase dans lequel se fait la décomposition est un creuset de platine D d'environ 60 millimètres de haut sur 50 de diamètre et d'une lame de platine. Dans le cas du plomb, du cuivre, du zinc et du nickel, cette lame est une sorte de tronc de cône C, de 40 millimètres de haut, ouvert aux deux extrémités, et reproduisant sensiblement la forme du creuset dans lequel il doit être suspendu sans le toucher ; il constitue le pôle négatif et le creuset le pôle positif. Le cône porte deux ou trois ouvertures longitudinales de petites dimensions, grâce auxquelles le liquide reste homogène et le courant passe régulièrement ; la distance qui sépare le cône du creuset est de 2 à 4 millimètres.

Dans le cas où l'on effectue l'électrolyse d'un sel de manganèse, le cône est remplacé par un fil de platine contourné en spirale.

Le cône ou le fil de platine est suspendu, dans le creuset qu'il ne touche pas, au moyen d'un support formé d'une tige de verre plein, verticale, AB, assujettie dans une planche en bois ou dans une plaque de métal. Sur ce montant isolant s'adaptent par le moyen de vis :

1° Un anneau en laiton dans lequel on place le creuset, qui s'y trouve légère-

ment pressé par une vis servant aussi à fixer le fil de cuivre qu'on attache au pôle positif de la pile ;

2° Une tige en laiton portant deux ouvertures dans chacune desquelles pénètre une vis : l'une permet de suspendre le cône de platine dans le creuset, l'autre reçoit le fil qui communique au pôle négatif.

Afin de maintenir les contacts aussi parfaits que possible, le laiton est platiné ou doré. Pour empêcher les projections de liquide, on recouvre le creuset de deux demi-disques provenant d'un verre de montre coupé en deux parties,

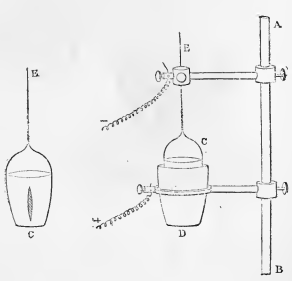


Fig. 88.

et si l'on veut opérer à chaud, le creuset est placé dans une capsule pleine d'eau ou dans un petit réservoir métallique qu'on chauffe avec un bec de gaz.

Dans quelques cas on supprime le creuset extérieur pour le remplacer par des vases de verre ou de porcelaine, par des verres de Bohême en particulier. L'électrode négative est alors un cylindre plein en platine, et le pôle positif un réseau cylindrique de toile du même métal ; ces deux électrodes s'appuient sur le fond du vase. Enfin si l'on a besoin d'une action rapide, on peut ajouter au treillage métallique une spirale de platine.

II. PRATIQUE DE L'ÉLECTROLYSE

La première recommandation à faire pour ce genre d'analyses est d'opérer avec des appareils d'une propreté absolue, c'est-à-dire avec des électrodes absolument dépouillées de matières grasses. Les capsules et les autres instruments employés comme cathodes devront même, dans certains cas, être parfaitement polis ; une capsule dépolie intérieurement, rayée ou déformée, doit être remplacée, enfin les capsules sont spécialement réservées pour les dosages et polies au tour à l'intérieur ; toutes ces précautions sont d'une importance capitale, si l'on

veut obtenir des dépôts assez adhérents au platine pour qu'on puisse les laver sans les détacher en partie.

Quand l'électrolyse fournit un métal et que la liqueur contient finalement un acide libre, il faut effectuer le lavage sans interrompre le courant si l'on veut empêcher la redissolution du métal ; on y arrive facilement en dirigeant dans la capsule où se fait l'électrolyse un courant d'eau qui en sort par un siphon ; au bout de peu de temps on peut interrompre le courant, terminer le lavage d'abord à l'eau, puis à l'alcool, de manière à empêcher toute oxydation par l'eau pendant la dessiccation, enfin peser l'électrode ; le métal s'enlève ensuite de la surface du platine à l'aide d'un acide convenablement choisi. D'ailleurs avant chaque opération les contacts, dont on réduira le nombre au minimum, doivent être vérifiés, de manière à assurer la transmission parfaite du courant.

Les électrodes présentent une surface aussi considérable que possible, et cette condition est importante surtout quand il s'agit de la production de dépôts de bioxydes, comme c'est le cas pour le plomb et le manganèse. Les capsules sont préférables aux creusets qui ont l'inconvénient de présenter une surface moindre et qui sont placés à une trop petite distance de l'électrode pour permettre la formation d'un dépôt cohérent.

Quant à la durée de l'électrolyse, elle varie d'un métal à l'autre; elle est plus courte à chaud qu'à froid, ce qui tient surtout à ce que la conductibilité des liquides diminue à mesure que leur température s'élève.

Les nombres suivants, empruntés à Blas, montrent la manière dont varie la durée des opérations:

CONDITIONS	MÉTAL	POIDS DISSOUS	MATIÈRE SÉPARÉE	INTENSITÉ	DURÉE DE L'OPÉRATION
A froid. . .	Fe^2O^3	0,2385	0,2384	1a,05	4h 20m
A chaud. .	Id.	0,2345	0,2342	1 ,05	2 10
A froid. . .	Nickel.	0,2660	0,2660	0 ,95	7 25
A chaud . .	Id.	0,2660	0,2659	0 ,95	2 20

Il faut avoir soin, quand on opère à chaud, de remplacer par de l'eau le liquide qui s'évapore, afin d'éviter que l'électrode négative ne se découvre et qu'une partie du métal déposé se trouve alors soumise aux actions combinées de l'air et de la vapeur d'eau.

CHAPITRE II

DOSAGE DES MÉTAUX

Hors le cas très particulier de la recherche du charbon dans les fontes (Méthode de Weyl), qu'on peut considérer comme une méthode électrolytique et que nous avons indiquée (p. 102), les métalloïdes ne se dosent pas par électrolyse. Quant aux métaux, certains agissent sur l'eau à la température ordinaire, ce sont les alcalins et les alcalino-terreux qu'on ne peut songer à séparer de leurs solutions aqueuses par voie électrolytique; mais ces actions secondaires ne leur sont pas particulières, et il faut se mettre en garde contre elles; c'est ainsi que le cuivre séparé par électrolyse du chlorure cuivrique peut se combiner à celui-ci pour donner du chlorure cuivreux; que si l'on opère sur l'acétate de cuivre on obtient à la cathode un mélange de cuivre métallique et d'oxyde.

Si une dissolution renferme plusieurs métaux, des réactions secondaires peuvent encore avoir lieu par ce fait que l'un d'eux, une fois déposé, réagit sur la dissolution des autres pour les précipiter : c'est ce qui arrive par exemple quand on électrolyse un mélange de sulfate de cuivre et de sulfate de zinc, le cuivre déposé déplaçant le zinc de la dissolution.

EMPLOI DES OXALATES. — **Méthode de Classen.** — On voit bien, d'après ce qui précède, qu'un dosage électrolytique doit toujours se faire avec une liqueur susceptible de se décomposer sous l'action du courant d'une manière nette et complète. Les solutions de sels à acides minéraux ne sont pas toujours convenables : car à part celles de cuivre, de mercure, de platine et de quelques autres métaux, la décomposition n'est pas totale à cause de la présence d'acide libre, dont la quantité, et par suite l'action sur le métal déjà isolé va en augmentant à mesure que l'opération s'avance. Ces raisons ont conduit Classen à employer les oxalates doubles comme étant les sels dont l'électrolyse est la plus régulière; l'acide oxalique mis en liberté s'électrolyse en effet pour son propre compte, et il le fait en donnant des produits qui, étant de l'acide carbonique à l'anode, et de l'hydrogène à la cathode, ne sont pas susceptibles de produire des perturbations; si l'on effectue l'électrolyse d'un oxalate double d'un métal quelconque et d'un alcali, il se formera simplement une combinaison de l'acide carbonique produit avec l'alcali mis en liberté. En outre, l'électrolyse des oxalates ne donne pas lieu à la formation de courants secondaires.

La méthode de Classen est générale; pour certains métaux on peut en employer d'autres, mais aucune d'elles ne présente ce caractère de généralité; nous allons les passer en revue en examinant successivement comment s'effectue le dosage des métaux pour lesquels les méthodes électrolytiques donnent des résultats exacts.

ZINC

Méthode de M. Riche. — On obtient des résultats d'une grande rigueur et un métal très adhérent, quand on électrolyse des dissolutions de zinc dans l'acide sulfurique, mais il faut renoncer aux liqueurs ammoniacales ou nitriques.

On dissout le zinc à analyser dans de l'acide nitrique, on évapore la liqueur en présence d'un excès d'acide sulfurique, on la sature par l'ammoniaque, et après avoir ajouté au liquide environ 5 grammes de sulfate d'ammoniaque, on l'acidule avec 3 à 6 gouttes d'acide sulfurique. On obtient un dépôt très convenable de métal avec deux éléments de Bunsen.

Pour obtenir un bon résultat il faut encore, vers le milieu de l'opération, ajouter de nouveau 4 à 5 grammes de sulfate d'ammoniaque, et ne pas chauffer la liqueur. Si la quantité de zinc à déposer est un peu forte, ou si l'on veut une précision très grande, il convient de saturer par l'ammoniaque la liqueur qui a déposé le zinc, de l'aciduler par 2 ou 3 gouttes d'acide sulfurique et de recommencer à faire passer le courant une seconde fois pendant un intervalle de une demi-heure à une heure.

Voici les résultats de quelques déterminations de M. Riche, opérées sur une liqueur maintenue constamment froide.

ZINC INTRODUIT	DURÉE DE LA 1re EXPÉRIENCE	ZINC TROUVÉ	ZINC DÉPOSÉ DANS LA 2e ÉLECTROLYSE
—	—	—	—
0,055	5 heures.	0g,055	Rien.
0,161	Id.	0,161	Id.
0,115	4 heures.	0,1135	0,001
0,1505	Id.	0,1445	0,0055

Méthode de Classen. — On opère sur l'oxalate ammoniaco-zincique et l'on obtient un métal blanc bleuâtre qui adhère si fortement au platine, quand il est sec, qu'il est ensuite difficilement dissous par les acides; si on réitère les traitements, on risque de dépolir la capsule, et le mieux est de recouvrir préalablement l'intérieur de celle-ci d'une couche de cuivre ou d'argent; dans ces conditions, l'attaque par les acides permet la redissolution complète du zinc.

FER

On se sert de l'oxalate double de protoxyde de fer et d'ammoniaque, le premier effet du courant sur l'oxalate double ferrique étant de le réduire à l'état d'oxalate ferreux. La liqueur est débarrassée des nitrates par un traitement à l'acide sulfurique; de l'acide chlorhydrique par évaporation au bain-marie;

enfin l'acide sulfurique en excès est neutralisé par l'ammoniaque; le sulfate d'ammoniaque ainsi formé ne présente aucun inconvénient, et offre l'avantage de rendre la liqueur plus conductrice.

Celle-ci doit contenir de 0g,2 à 0g,5 de fer métallique; on la place dans une capsule tarée, et on lui ajoute de 1 à 3 centimètres cubes d'oxalate de potasse à 33 p. 100, quantité insuffisante pour amener tout le fer à l'état d'oxalate double potassique; si en effet on effectuait cette transformation d'une manière complète, l'électrolyse donnerait un précipité de carbonate de fer, tandis que cela n'a pas lieu en ajoutant à la liqueur étendue à 25 centimètres cubes, six à sept fois autant d'oxalate d'ammoniaque qu'elle renferme de fer, c'est-à-dire 3 à 4 grammes.

Finalement on étend à 200 centimètres cubes et on électrolyse à chaud avec un courant qui doit être tout d'abord de 1 ampère, mais qu'on porte à 2 ampères vers la fin de l'opération en raison de la difficulté avec laquelle les dernières traces du métal se séparent; on se sert pour caractériser la fin de l'opération d'un essai à la touche au moyen de la réaction si sensible du sulfocyanure de potassium. L'électrolyse donne ainsi un dépôt gris d'acier qui, convenablement lavé et séché, se conserve très longtemps sans s'oxyder.

Fer et zinc. — Le mieux est de se débarrasser d'abord du fer et de doser ensuite le zinc par la méthode de M. Riche; cependant on peut précipiter simultanément le fer et le zinc, quand la proportion de ce dernier est au plus le tiers de celle de fer. Si cette condition n'était pas remplie, on la réaliserait en ajoutant à la liqueur une quantité convenable, et connue, de sulfate double de fer et d'ammoniaque.

NICKEL

On peut opérer le dosage de ce métal comme celui de fer avec un courant de 1,15 à 1,45 ampère; on peut aussi faire la séparation en liqueur ammoniacale, et un excès d'ammoniaque n'est pas nuisible quoiqu'il ralentisse la formation du dépôt (Frésénius et Bergmann), mais on ne réussit pas dans une solution acide. Il faut d'autre part, comme pour le fer, que la solution soit assez étendue et contienne seulement de 10 à 15 centigrammes de nickel à l'état de sulfate pour 200 centimètres cubes de liquide. On ajoute alors à celui-ci 3 à 4 grammes d'ammoniaque et 6 à 9 grammes de sulfate d'ammoniaque.

Nickel et zinc. — M. Riche sépare le nickel dans une liqueur rendue acide par de l'acide sulfurique, mais en chauffant de 60 à 80 degrés. Il est toujours prudent de soumettre le liquide une deuxième fois à l'action du courant.

Nickel et fer. — On les dépose tous les deux avec un courant de 1 ampère, en opérant comme il suit : La dissolution est additionnée de 1 à 3 centimètres cubes d'oxalate de potasse à 30 p. 100, puis de 2 à 4 grammes d'oxalate d'ammoniaque; au bout d'un temps qui varie de 3 à 5 heures, suivant la quantité de métal dissous, la liqueur n'en contient plus; on pèse alors l'alliage

qu'on redissout dans l'acide chlorhydrique pour doser le fer par le permanganate de potasse.

COBALT

La méthode de Classen réussit bien et donne un métal adhérent avec un courant de 1 ampère. Frésénius et Bergmann opèrent le dépôt avec un courant de 0,5 ampère dans une liqueur qui, pour 200 centimètres cubes, contient 40 à 50 centimètres cubes d'ammoniaque et 5 à 6 grammes de sulfate d'ammoniaque. La liqueur ne doit pas contenir de chlorures.

Cobalt et fer. — La séparation se fait comme celle du nickel et du fer avec un courant de 1 ampère.

MANGANÈSE

Méthode de M. Riche. — Si l'on expose à l'action d'un ou de deux éléments de Bunsen une solution de manganèse dans un des acides sulfurique, chlorhydrique ou azotique, il se forme du bioxyde au pôle positif. Il faut de temps à autre soulever le verre de montre qui recouvre l'appareil à électrolyse, pour faire retomber à l'aide d'une pissette les gouttelettes entraînées par le dégagement gazeux et condensées à la surface du couvercle; quand la liqueur renferme peu de manganèse, il suffit d'un seul élément. Au bout de quelque temps, on fait un essai à la touche au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque et quand toute trace de manganèse a disparu, on fait encore passer le courant pendant une demi-heure; alors on décante la liqueur sur un filtre sans y laisser tomber le précipité, qu'on lave avec soin ainsi que la spirale et le filtre, puis ces deux derniers sont introduits dans le creuset et séchés, enfin le filtre est brûlé et le tout porté au rouge vif, afin de transformer le bioxyde en oxyde salin. On chauffe jusqu'à ce que le poids du résidu soit constant, et, si l'on a préalablement taré ensemble le creuset et la spirale, on a tout ce qu'il faut pour calculer le poids du manganèse.

Il n'y a d'ailleurs lieu de se servir de la spirale que dans le cas d'une liqueur nitrique: c'est là le seul cas où elle fixe un peu de bioxyde de manganèse.

La précipitation sur le pôle positif n'a pas d'inconvénient quand il s'agit de doser le métal dans un de ses sels ou dans tout autre produit qui ne contient plus que du manganèse, comme dans un bronze au manganèse dont on a déjà déposé le cuivre; mais il n'en est plus de même en présence des sels de magnésie ou d'alumine, une partie de ces bases pouvant se précipiter par suite de la disparition de l'acide. Aussi pour des recherches rigoureuses, il convient d'opérer en liqueur sulfurique, en effectuant l'opération soit à la température ordinaire, soit de préférence à chaud, ce qui diminue la durée de la précipitation.

Voici quelques résultats obtenus avec une solution sulfurique de manganèse dont 10 centimètres cubes contenaient $0^{g},596$ Mn^3O^4.

I. Avec 1 élément, en six heures :
2 centimètres cubes contenant 0g,119 ont donné 0g,119.
II. Avec 2 éléments, en cinq heures :
5 centimètres cubes contenant 0g,298 ont donné 0g,2985.
III. Avec 2 éléments, en sept heures :
10 centimètres cubes contenant 0g,596 ont donné 0g,596.

La température de l'eau a oscillé entre 65 et 90 degrés; la solution saline était additionnée de 2 à 6 gouttes d'acide sulfurique.

5 centimètres cubes d'une solution d'azotate de manganèse, fournissant à la calcination 0g,045 d'oxyde salin, ont été soumis à l'action d'un élément; après 3 heures, la liqueur ne contenait plus de manganèse, et la calcination a fourni 0g,045 d'oxyde salin.

On arrive, par cette méthode, à doser des proportions extrêmement minimes de manganèse; mais alors il faut réduire la liqueur à un faible volume, et la soumettre à chaud dans un petit creuset, à l'action de 1 élément Bunsen, après l'avoir acidulée avec une à quatre gouttes d'acide sulfurique. Si la solution contient 0g,0005 de l'oxyde salin, le dépôt est très net, et il apparaît encore avec 0g,0002, ou même 0g,0001 de cet oxyde.

On décèle des quantités plus faibles encore en soumettant le liquide à l'action de deux éléments Bunsen, et en opérant à la température ordinaire, dans un verre ou dans une capsule de porcelaine où arrivent deux fils de platine formant les deux électrodes. Si l'on considère une liqueur dont chaque centimètre cube fournit par calcination 0g,000013 de Mn^3O^4, et qu'on l'acidule par deux gouttes d'acide sulfurique, 1 centimètre cube de cette liqueur prend, sous l'action du courant, une coloration rose très nette, qui est encore manifeste avec 0g,0000026 de Mn^3O^4; elle est encore perceptible avec 0g,0000013 de Mn^3O^4, quantité qui correspond à moins d'un millionième de gramme de métal.

Manganèse en présence d'autres métaux. — La présence de sels alcalins ou alcalino-terreux ne change rien à la précipitation du manganèse; M. Riche l'a montré par des expériences directes. La séparation en présence du fer, du nickel et du cobalt se fait mal, et pour doser le manganèse dans une liqueur qui renferme ces métaux, le mieux est de les précipiter préalablement.

ANTIMOINE

L'électrolyse d'une solution chlorhydrique d'antimoine donne un dépôt métallique qui manque d'adhérence; mais on obtient de bons résultats avec un sulfosel ammoniacal ou alcalin; toutefois celui-ci doit être exempt de polysulfures, qui s'opposent à la précipitation complète du métal. Si par des précipitations antérieures on avait été conduit à introduire de ces polysulfures, il faudrait les oxyder, ce qui se fait facilement sans dépôt de soufre, comme l'a montré Classen, avec de l'eau oxygénée. On ajoute donc un excès de ce réactif jusqu'à décoloration de la liqueur, et s'il arrive qu'un peu de sulfure

alcalin soit en même temps oxydé et donne un précipité, on en est quitte pour redissoudre celui-ci avec du monosulfure de sodium.

La liqueur à électrolyser doit renfermer 0g,16 au plus d'antimoine pour 200 centimètres cubes; dans ces conditions, avec un courant de 0,15 à 0,20 ampère, on obtient, au bout d'une douzaine d'heures, un dépôt brillant, blanc grisâtre, bien adhérent, qu'on lave à l'eau et à l'alcool absolu, et qu'on pèse après dessiccation à 80-90 degrés. Il arrive quelquefois qu'il se dépose un peu de soufre sur le métal : il suffit alors de frotter la capsule avec le doigt, après le lavage à l'alcool, pour enlever le soufre sans détacher d'antimoine.

Antimoine et arsenic. — Si l'arsenic est à l'état d'acide arsénieux, il faut commencer par l'oxyder avec de l'acide nitrique, puis on évapore à sec au bain-marie pour se débarrasser de l'excès d'acide et l'on dissout le résidu dans du monosulfure de sodium de densité 1,22 à 1,25, auquel on ajoute ensuite 1 gramme de soude; si l'on dirige alors dans la liqueur un courant de 0,15 à 0,20 ampère, l'antimoine se dépose seul et dans de bonnes conditions. Si l'on avait négligé d'oxyder l'acide arsénieux, on aurait obtenu en même temps un dépôt d'arsenic.

ÉTAIN

Contrairement à ce qui arrive pour l'antimoine, la séparation de ce métal qui se fait très bien en liqueur chlorhydrique, ne se fait plus qu'incomplètement en présence de sulfures alcalins autres que le sulfhydrate d'ammoniaque; l'électrolyse réussit bien avec un courant de 0amp,80, et demande 5 à 6 heures pour être totale. Si, par des opérations antérieures, on a été conduit à ajouter à la liqueur du sulfure de sodium ou de potassium, il faut les transformer en sulfhydrate d'ammoniaque; on y arrive en ajoutant à la liqueur 25 grammes de sulfate d'ammoniaque pur, chauffant avec précaution la capsule préalablement couverte jusqu'à cessation du dégagement gazeux, puis faisant bouillir pendant un quart d'heure; on laisse alors refroidir en ajoutant de l'eau si cela est nécessaire, pour empêcher la cristallisation du sulfate de soude.

Antimoine et étain. — Leur séparation est certainement l'un des meilleurs exemples qu'on puisse invoquer pour montrer l'utilité des méthodes électrolytiques; la facilité avec laquelle elle s'effectue tient à la différence énorme d'intensité des courants nécessaires pour déposer chacun de ces deux métaux.

La liqueur qui les contient est additionnée de monosulfure de sodium pur, auquel on ajoute 1 gramme de soude en chauffant légèrement si cela est nécessaire pour faciliter la dissolution; puis après avoir laissé refroidir la liqueur, on la soumet pendant une douzaine d'heures à un courant de 0,15 à 0,20 ampère; l'antimoine se sépare seul et complètement; on décante alors dans une deuxième capsule, on ajoute les eaux de lavage de la première, on transforme le sulfure de sodium en sulfhydrate d'ammoniaque, comme il est dit plus haut, et finalement on sépare l'étain par un courant de 0amp,8.

Voici quelques exemples des résultats que l'on peut obtenir :

MÉLANGES EMPLOYÉS		TROUVÉ	
SbS^3	SnO^2	SbS^3	SnO^2
—	—	—	—
29,91	70,09	30,07	70,07
40,95	59,05	40,91	58,99
60,19	39,81	60,20	39,91
77,89	22,11	77,93	21,96

CUIVRE

Procédé de M. Riche. — La principale difficulté que présente le dosage du cuivre, tient à la nécessité où l'on est, si on opère à froid, de n'employer que des liqueurs sulfuriques ; or, comme ce métal est le plus souvent en solution nitrique, il faut évaporer celle-ci, et calciner le résidu avec de l'acide sulfurique, ce qui est une opération longue, délicate et pouvant occasionner des pertes par projection. M. Riche a indiqué un procédé qui permet d'opérer aussi bien en liqueur nitrique qu'en liqueur sulfurique, sans avoir recours aux puissantes batteries utilisées au Mansfeld, mais sa méthode ne s'applique pas en présence des chlorures ou de l'eau régale.

On évapore presque à sec la solution nitrique ou sulfurique, on la reprend par l'eau et on la soumet à l'action d'un élément Bunsen, vers 60 à 90 degrés; le cuivre se sépare très rapidement sous la forme d'un enduit rouge très adhérent. On retire le cône sans interrompre le courant, et on le plonge dans de l'eau distillée, puis on le sèche à 50 degrés et on le pèse; la liqueur est alors complètement dépouillée de cuivre, comme on peut s'en assurer avec le ferrocyanure de potassium.

Voici les résultats de quelques déterminations de M. Riche; ils montrent bien que la présence de l'acide nitrique n'offre aucun inconvénient.

CUIVRE INTRODUIT	DÉTAIL DES EXPÉRIENCES		TEMPS	CUIVRE TROUVÉ
—	—		—	—
Grammes.				Grammes.
0,005	Quelques gouttes d'acide azotique.		1 heure.	0,005
0,250	1^{cc},5	—	1^h,30.	0,250
0,500	2 centim. cubes	—	2 heures.	0,4997
1,000	4 centim. cubes	—	3^h,30.	0,9995

Une expérience faite à la température ordinaire, sur une liqueur qui contenait à l'origine 0^g,250 de cuivre, a laissé une dissolution qui en contenait encore après 9 heures d'électrolyse; elle met en lumière l'importance de l'élévation de température pendant l'opération.

Nous avons décrit ailleurs (p. 483) les procédés employés par M. Herpin et aux usines du Mansfeld.

Cuivre en présence des corps étrangers. — La méthode de M. Riche est encore applicable en présence des différents corps avec lesquels

le cuivre peut être mélangé; les résultats suivants, extraits du mémoire de ce savant, montrent bien avec quelle exactitude le cuivre est séparé.

CUIVRE INTRODUIT	DÉTAILS DE L'EXPÉRIENCE	CUIVRE TROUVÉ
Grammes.		Grammes.
0,005	0g,200 Fe et excès d'acide nitrique . . .	0,0045
0,005	0g,500 zinc, 2 c. c. d'acide nitrique. 1 h.	0,005
0,002	1,500 AzO^6Ca, — — —	0,002
0,020	0,500 AzO^6Mg, — — —	0,020
0,020	0,500 3(AzO^6),Mg^2, — — —	0,0205
0,0015	2 grammes Pb, la nuit entière à froid.	0,0015

Séparation du cuivre d'avec l'étain et le zinc. — (Voir *Analyse des bronzes et des laitons*, p. 487).

MERCURE

Les dissolutions nitriques de mercure s'électrolysent bien à l'aide de courants très faibles dont l'intensité peut varier de 0amp,02 à 0amp,05 : c'est ce qui explique comment le métal se dépose si facilement au moyen de la pile de Smithson. Il est commode d'employer, comme on le fait pour la recherche toxicologique du mercure au laboratoire de la Préfecture de police, une électrode formée de fils d'or, qui, l'opération terminée, est lavée à l'eau et à l'alcool, séchée sous une cloche à côté d'acide sulfurique, et pesée. S'il s'agit de composés mercuriels insolubles, il suffit de les mettre en suspension dans l'eau et de procéder à l'électrolyse comme s'ils étaient dissous.

PLOMB

Becquerel a montré que si l'on électrolyse une solution froide de plomb, du métal se dépose au pôle négatif et du bioxyde de plomb au pôle positif; si l'on opère à chaud, au contraire, il ne se sépare pas de plomb, ou s'il s'en produit il disparaît presque aussitôt; la même chose a lieu à froid dans une solution très acide, et c'est cette dernière condition que M. Riche a choisie pour le dosage électrolytique du plomb.

Il effectue l'électrolyse avec un seul élément Bunsen, et même si la quantité de métal à séparer est faible, avec un élément Leclanché. Quand la proportion de plomb n'atteint pas 30 milligrammes, le dépôt est très adhérent au platine, et on met le cône en relation avec le pôle positif; si l'on a une quantité de plomb plus forte, c'est le creuset qu'on relie au pôle positif. L'oxyde de plomb ainsi séparé étant partiellement soluble dans l'acide nitrique, il faut siphonner le liquide à la fin de l'opération et le remplacer par de l'eau, tout en maintenant le courant; voici quelques résultats obtenus par M. Riche :

PLOMB DISSOUS	ÉTAT DE LA LIQUEUR	FORCE ÉLECTROMOTRICE	TEMPS	PLOMB CALCULÉ AVEC L'OXYDE
0,190	Peu acide.	1 élément à chaud.	5 heures.	0g,1895
0,801	1 c. c. d'acide azotiq.	— —	6 heures.	0 801
2,0005	6 c. c. — —	1 élément à froid.	Nuit entière.	1 9997
0,002	Très acide.	1 élément à chaud.	3 heures.	0 002

20 centimètres cubes d'une liqueur qui, renfermant $0^{g},000025$ de plomb, ne fournit rien de sensible avec l'iodure de potassium, donnent encore un nuage très appréciable sur le platine.

Dosage du plomb en présence d'autres substances. — Le tableau suivant, qui donne le poids des différents dépôts effectués dans des liqueurs diverses, montre que le dosage n'est pas influencé par la présence de matières salines. Les opérations ont eu toutes la même durée de 2 heures.

PLOMB PESÉ	SELS ÉTRANGERS, $0^{g},2$	ÉTAT DE LA LIQUEUR	PLOMB CALCULÉ D'APRÈS L'OXYDE
—	—	—	—
$0^{g},010$	Azotate de nickel.	Quelques gouttes d'acide azotique.	$0^{g},010$
0 010	— d'alumine.	— —	0 0095
0 050	— de zinc.	— —	0 0495
0 010	— de chaux.	— —	0 0095
0 010	— de magnésie.	7 centim. cubes d'acide nitrique.	0 010
0 010	$0^{g},010$ de fer.	1 — —	0 0098

Dans ce dernier cas, si la liqueur n'est pas très acide, il se sépare au pôle positif du bioxyde de plomb qui retient un peu de fer.

Séparation du plomb d'avec les autres métaux. — Elle est en général facile, puisque le plomb se dépose à l'électrode positive et que la plupart des autres métaux se précipitent à l'état métallique à la cathode; mais il faut avoir soin de donner à l'anode une large surface, le précipité de bioxyde ne présentant pas, comme nous avons déjà eu l'occasion de le faire remarquer, l'adhérence des dépôts métalliques.

ARGENT

On sait que c'est avec des dissolutions de cyanure double que le dépôt d'argent présente le plus de solidité, c'est donc à cet état qu'on doit amener l'argent pour en effectuer l'électrolyse. S'il s'agit d'un composé soluble, on ajoute à la liqueur une quantité de cyanure de potassium suffisante pour la formation du sel double; si on a affaire au contraire à une combinaison insoluble, on la dissout dans le cyanure alcalin. Dans tous les cas la liqueur obtenue est soumise à l'action d'un courant très faible de $0^{amp},003$ à $0^{amp},004$ d'intensité.

On peut aussi obtenir un dépôt compact en électrolysant une dissolution nitrique, mais alors il faut opérer avec un courant plus intense, variant de 0,2 à 0,3 ampère.

CHAPITRE III

EXEMPLES D'ANALYSES ÉLECTROLYTIQUES

LAITONS

Les laitons peuvent contenir, outre le cuivre et le zinc, de petites quantités de fer et de plomb, destinées à modifier légèrement les propriétés de ces alliages en vue de certaines applications industrielles.

Le laiton à analyser est dissous dans l'acide nitrique, la solution évaporée presque à sec pour chasser l'excès d'acide, puis on reprend par l'eau et on électrolyse au moyen d'un élément de Bunsen ; le cuivre se dépose à la cathode, le bioxyde de plomb à l'anode; quand le dépôt est complet, on lave le cône qui constitue la cathode, on le sèche et on le pèse, puis on dissout le cuivre déposé et, le cône étant pesé de nouveau, on le remet en place et on intervertit le sens du courant : c'est alors l'oxyde de plomb qui se dépose sur le cône; on lave celui-ci de nouveau, on le pèse et du poids du bioxyde on déduit celui du plomb. Grâce à la précaution qu'on a eue d'opérer en liqueur fortement acide, le fer ne s'est pas déposé et on peut alors le précipiter dans la dissolution au moyen d'ammoniaque.

La liqueur finale contient encore le zinc; on l'évapore à sec, on reprend le résidu par de l'acide sulfurique de manière à convertir l'azotate en sulfate, on sursature par l'ammoniaque, on ajoute 5 grammes environ de sulfate d'ammoniaque et on électrolyse au moyen de deux éléments Bunsen. Vers le milieu de l'opération on fait une nouvelle addition de 5 grammes de cristaux de sulfate d'ammoniaque et au bout de 5 heures l'opération est complète; on s'en assure en pesant la cathode lavée et séchée, continuant l'électrolyse pendant quelque temps et pesant de nouveau.

Voici les résultats de quelques dosages effectués par ce procédé (Riche):

	POIDS DONNÉ	POIDS TROUVÉ
	grammes.	grammes.
Cu	0,220	0,220
Zn	0,005	0,005
Fe	0,111	0,1105
Cu	0,506	0,506
Fe	0,0215	0,022
Pb	0,0335	0,034
Zn	0,4115	0,412

BRONZES

Leur analyse se fait comme celle des laitons. On en dissout de 4 à 6 grammes en attaquant l'alliage par l'acide nitrique, qui convertit l'étain en acide métastannique, qu'on sépare et qu'on pèse. La liqueur filtrée sert au dosage des autres métaux, en suivant la méthode indiquée pour le laiton.

MAILLECHORT

On en dissout 1 gramme environ dans l'acide nitrique, on évapore à sec et on reprend par l'eau et l'acide sulfurique. La liqueur, filtrée au besoin, est alors placée dans l'appareil d'Herpin, où on la soumet à l'action d'un courant fourni par un élément Bunsen par exemple; le cuivre se dépose sur la capsule dont on mesure l'augmentation de poids. La liqueur qui contient le nickel est alors portée à l'ébullition, puis saturée en commençant par du carbonate de soude et en terminant par de l'ammoniaque, jusqu'à ce qu'elle soit devenue bleue. On la soumet alors de nouveau à l'électrolyse, non plus avec le courant très faible qui avait servi à déposer le cuivre, mais avec une intensité de 12 à 15 centimètres cubes de gaz tonnant, on poursuit l'opération jusqu'à décoloration complète, puis on pèse le nickel obtenu comme on a pesé le cuivre. Le fer et le plomb n'apportent aucun obstacle aux dosages précédents, le dernier se déposant à l'état de bioxyde sur l'anode, et le fer n'étant pas précipité dans ces conditions; dans la liqueur privée de nickel, on peut doser ces deux métaux, le plomb par électrolyse, et ensuite le fer à l'état d'oxyde en le précipitant par de l'ammoniaque.

ESSAI DES MINERAIS DE CUIVRE

Méthode de Luckow. — On électrolyse des solutions nitriques au moyen de batteries puissantes, qu'on n'a pas l'occasion d'avoir dans les laboratoires ordinaires. Il est indispensable que les liqueurs soient bien exemptes d'acide chlorhydrique, et en outre il est bon qu'il y ait toujours dans la dissolution le même rapport entre l'eau et l'acide nitrique libre (la liqueur doit contenir environ $\frac{1}{10}$ de son volume d'acide nitrique dont la densité est 1,2).

2 grammes environ de minerai réduit en poudre fine sont d'abord grillés dans un creuset de porcelaine ouvert, puis mis en digestion avec de l'eau régale et de l'acide sulfurique. Après que la réaction a eu lieu, on évapore de manière à se débarrasser de l'acide sulfurique en excès, on humecte le résidu avec de l'acide nitrique, on étend d'eau et on filtre, et si une première attaque est jugée insuffisante, on en opère une seconde. Finalement le volume de la liqueur cuivrique est amené à 200 centimètres cubes, ce qui est facile, les verres dans lesquels se font ces électrolyses portant un trait de jauge marquant cette capacité. Les électrodes de platine sont alors placées de façon telle qu'une partie du cône se trouve en dehors du liquide et, au bout d'un temps variable, 8 à 12 heures pour les minerais les plus purs, 8 à 10 heures pour les substances moins riches, l'opération est terminée. Pour s'assurer que la précipitation est complète, on ajoute de l'acide nitrique dans le verre et on examine si le courant donne un dépôt rouge sur la partie du cône qui émergeait et que l'on plonge dans le liquide à ce moment; s'il ne se produit plus de dépôt, on enlève le cône, le courant passant toujours, ou bien on siphonne le liquide pour le remplacer par de l'eau. L'augmentation de poids du cône lavé et séché fait connaître la teneur en cuivre du minerai essayé.

Influence des métaux étrangers. — Les expériences de M. Riche que nous avons rapportées plus haut (p. 494) nous ont déjà montré que la présence du zinc, du plomb, de l'aluminium, du magnésium et du fer, n'apporte aucune perturbation au dosage du cuivre; cependant si le fer est en trop grande quantité, il n'en est plus de même; dans ce cas, il est préférable de précipiter d'abord le cuivre par l'hydrogène sulfuré, de redissoudre dans l'acide nitrique le sulfure bien lavé et de doser par électrolyse le cuivre dans la liqueur ainsi obtenue.

L'arsenic, l'antimoine, l'argent et le bismuth peuvent, au contraire, se précipiter partiellement en même temps que le cuivre et causer de l'embarras. Si donc le minerai contient de l'argent, on le précipite avant l'électrolyse en n'ajoutant que la quantité d'acide chlorhydrique rigoureusement nécessaire, puisque nous avons vu que la liqueur électrolysée doit être exempte de cet acide.

L'arsenic et l'antimoine ne se précipitent que quand tout le cuivre est déposé, et on reconnaît facilement leur présence aux taches noires qu'ils forment sur le cuivre. Dès que ces taches apparaissent, il faut rapidement siphonner la liqueur et retirer le cône; si elles se sont formées pendant l'absence de l'opérateur, on lave le cône, on le sèche et on le chauffe pendant quelque temps dans un moufle. Les métaux déposés s'oxydent, les oxydes d'arsenic et d'antimoine étant volatils disparaissent, et il ne reste que de l'oxyde de cuivre. On reporte alors le cône dans le verre à électrolyse, on place au-dessus de lui un cône plus grand, et, le premier étant mis en relation avec le pôle positif, le second avec le pôle négatif de la pile, et le verre étant rempli d'acide nitrique étendu de six fois son volume d'eau, on recommence l'opération; le cuivre se dépose en totalité sur le second cône. Cette méthode n'est d'ailleurs applicable que si le minerai ne contient qu'une quantité peu considérable d'antimoine.

Quant au bismuth, il est en général en proportion très faible dans les mine-

rais et comme il se sépare en même temps que le cuivre, il faut une détermination spéciale pour en évaluer la quantité. Pour le faire on dissout le minerai dans l'acide nitrique, puis on évapore la liqueur obtenue en présence d'acide chlorhydrique, en chauffant assez longtemps pour éliminer l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique en excès. On évapore jusqu'à ce que l'on voie se former un léger trouble qu'on fait disparaître avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique, et dans la liqueur limpide on verse une très grande quantité d'eau qui précipite tout le bismuth à l'état d'oxychlorure. On s'assure qu'il n'en reste plus en prélevant un échantillon de la liqueur et en l'étendant avec une nouvelle quantité d'eau. L'oxychlorure ainsi obtenu entraîne toujours avec lui un peu de cuivre et de sulfate basique de bismuth, la liqueur contenant en général une quantité notable d'acide sulfurique; aussi faut-il le séparer, le laver, le redissoudre pour le précipiter de nouveau, puis on le dessèche et on le pèse. Si la quantité de bismuth est considérable, il est préférable de réduire l'oxychlorure à l'état métallique au moyen du cyanure de potassium; on obtient alors un globule métallique qu'on pèse.

Le tableau suivant résume les conditions dans lesquelles doit se faire l'électrolyse des diverses solutions métalliques au point de vue de leur composition, de l'intensité du courant nécessaire, et aussi la durée qu'exige l'opération pour donner un dépôt complet.

DOSAGE ÉLECTROLYTIQUE DES MÉTAUX

MÉTAUX	COMPOSITION DES LIQUEURS ÉLECTROLYSÉES	DURÉE	TEMPÉRATURE	INTENSITÉ DU COURANT EXPRIMÉE EN CENT. CUBES DE GAZ TONNANT Faible.	Forte.	AMPÈRES	OBSERVATIONS
Étain	Liqueur chlorhydrique. Oxalate double d'étain et d'ammoniaque	5 heures.	A chaud.	»	9 à 10	»	»
	Eu dissolution dans AzH^4S	5 à 6 h.	»	»	9 à 10	»	»
Antimoine	En dissolution dans le monosulfure d'ammoniaque ou le monosulfure de sodium, en présence de soude; si la liqueur contient des polysulfures on les oxyde par HO^2 ($0^g,16$ au minim.)	10 à 12 h.	A froid.	»	1,5 à 2	»	»
Bismuth	Sulfate acide	»	»	»	»	»	3 piles au bichromate.
	Oxalate double potassique	»	A froid.	»	0,1	»	»
Cuivre	Liqueur sulfurique	»	A froid.	»	»	»	3 Bunsen.
	Liqueur nitrique. Matières riches.	»	12 heures à froid.	3 à 4	»	»	6 Meidinger.
	Pas de chlorures. Matières pauvres.	»	8 à 10 h. à froid.	0,5 à 1	»	»	3 petits élém. Meidinger.
	Liqueur sulfurique ou nitrique	3 à 4 h.	A chaud.	»	»	»	1 élément Bunsen.
	La liqueur peut contenir des chlorures	»	»	»	»	»	»
	Oxalate double de cuivre et d'ammoniaque. — Pas de chlorures	12 h.	A froid.	0,1 à 0,2	»	»	2 Bunsen en quantité.
Mercure	Liqueur nitrique	»	A froid.	0,2 à 0,5	»	»	Électrode en or.
Plomb	Liqueur très acide	2 à 6 h.	A froid ou même de 60 à 80 degrés.	»	»	»	1 élément Bunsen.
	Oxalate	»	»	»	0,2	»	Dépôt de peroxyde.
Argent	Solution nitrique	»	A chaud.	»	2 à 2,5	»	»
	Cyanure double de potassium et d'argent	»	»	»	0,02 à 0,03	»	»

DOSAGE ÉLECTROLYTIQUE DES MÉTAUX (*Suite*).

MÉTAUX	COMPOSITION DES LIQUEURS ÉLECTROLYSÉES	DURÉE	TEMPÉRATURE	INTENSITÉ DU COURANT EXPRIMÉE EN CENT. CUBES DE GAZ TONNANT Faible.	Forte.	AMPÈRES	OBSERVATIONS
Zinc.	Liqueur sulfurique avec sulfate d'ammoniaque	5 heures.	A froid.	»	»	»	2 éléments Bunsen.
	Oxalate double de zinc et d'ammoniaque (Classen)	»	Id.	»	8 à 10	0,9	»
	Liqueur azotique ou sulfurique additionnée de soude caustique jusqu'à précipitation et de Key jusqu'à redissolution.	»	Refroidir.	»	»	»	
Nickel. . . .	Liqueur rendue acide par SO^3,HO	2 à 3 h.	60 à 80 degrés.	»	»	»	2 éléments Bunsen.
	Oxalate double (V. Fer).	»	»	»	12 à 15	»	»
	Liqueur ammoniacale	»	»	»	»	»	»
Cobalt. . . .	Oxalate double (V. Fer).	»	A chaud.	»	8 à 10	0,8 à 1,0	»
	Liqueur ammoniacale et sulfate d'ammoniaque. — Pas de chlorures	»	A chaud.	»	5	0,42	»
Fer	Oxalate double de fer et d'ammoniaque (fer au minimum) et oxalate de potasse	»	A chaud.	»	10 à 12 puis 15 à 20	0,9 à 1,1 puis 1,4 à 1,9	2 à 3 éléments Bunsen.
	Fe $0^g,2$ à $0^g,5$, oxalate d'ammoniaque 3 à 4 gr. et 1 à 3 cent. cubes d'oxalate de potasse à 33 p. 100	»					
Manganèse. .	De préférence en liqueur sulfurique	6 heures.	A froid ou à chaud.	»	»	»	»
	Oxalate de manganèse et de potasse	»	»	»	9 à 12	»	2 Bunsen. Dépôt de $Mn\,O^2$

HUITIÈME PARTIE

MÉTHODES DIVERSES

CHAPITRE PREMIER

ANALYSE SPECTRALE

GÉNÉRALITÉS

Raies spectrales. — Si on prend une flamme peu éclairante, comme le sont celles de l'alcool, ou d'un bec Bunsen alimenté par un mélange de gaz et d'air, et qu'on y introduise certains corps volatils, comme les chlorures métalliques, la flamme se colore d'une manière qui peut être caractéristique de la substance introduite ; avec les sels de lithine elle est rouge carmin, avec les sels de soude elle est jaune, avec ceux de cuivre verte, etc. ; mais on le comprend, des substances diverses peuvent produire des colorations qui, sans être identiques, diffèrent assez peu pour qu'il soit malaisé de les distinguer ; de plus, il est des couleurs qui, par leur intensité, en masquent complètement d'autres : ainsi la coloration jaune due à la soude fait complètement disparaître la teinte violette que produit la potasse, de sorte que si l'on introduit un mélange dans une flamme, on n'aura chance de discerner la nature des différentes substances qui le constituent que si elles présentent une grande différence de volatilité. L'idée de se servir de la couleur des flammes pour l'analyse chimique étant admise, il fallait donc trouver moyen de les caractériser autrement que par leur simple aspect ; à la suite de nombreuses recherches poursuivies sans relâche depuis

Newton jusqu'à Frauenhofer, et qui sont liées d'une façon intime à l'étude des radiations lumineuses, on finit par adopter, pour l'examen des flammes, celui de leur spectre.

Frauenhofer avait découvert dans le spectre solaire les raies auxquelles est resté attaché son nom, et avait imaginé pour les observer un instrument excellent qui fut le premier spectroscope. En 1822, Brewster, reprenant une ancienne expérience de Melvill, inventa la lampe monochromatique à alcool salé dont le spectre ne présentait qu'une raie jaune; Herschel, le premier, eut l'idée d'introduire dans la flamme de l'alcool d'autres substances que le sel marin; il découvrit ainsi les spectres des sels de soude, de chaux, de strontiane, de lithine, etc., et insistant sur ce que ce caractère avait de spécifique, il dit textuellement que « dans bien des cas, les couleurs ainsi communiquées fournissent un moyen sûr et commode pour en découvrir de très petites quantités ».

On était alors en 1822; il n'y avait, semble-t-il, qu'un pas de ces recherches à l'invention de l'analyse spectrale : on mit quarante ans à le faire. Et cependant de nombreux chercheurs, parmi lesquels il faut citer au premier rang Talbot (1826), Wheastone (1835), Foucault, Masson, Angström, continuaient patiemment soit à perfectionner le spectroscope, soit à dessiner des spectres, essayant de discerner autant que possible la part qui revient à la flamme primitive et au composé introduit.

Si nous insistons un peu sur ces recherches déjà anciennes, c'est que l'opinion que Bunsen et Kirchoff avaient, en 1862, découvert subitement l'analyse spectrale a été longtemps accréditée; cependant les recherches de Masson et surtout celles d'Angström ont une valeur considérable, et Masson avait donné au spectroscope une forme déjà très perfectionnée; la justice rendue à leurs devanciers ne diminue d'ailleurs en rien la valeur des travaux des deux illustres professeurs de Heidelberg, qui devaient bientôt couronner leur œuvre par la découverte de deux éléments nouveaux, le rubidium et le cæsium, découverte due absolument à leurs études spectroscopiques.

Ce n'est pas ici le lieu d'étudier les spectres de différentes natures, électrique, calorifique, etc.; nous nous occuperons seulement des conditions dans lesquelles l'analyse spectrale peut être utilisée dans des laboratoires qui ne possèdent pas encore d'installations électriques complètes. Nous parlerons donc seulement des spectres fournis par les flammes et du matériel nécessaire à leur étude.

SPECTROSCOPE

Description. — Pour les recherches chimiques, le spectroscope à un seul prisme de Duboscq (fig. 89.) est parfaitement suffisant. Un prisme réfringent en flint est placé sous le chapeau métallique P, de telle sorte que son arête soit verticale; sur ce prisme on fait tomber un pinceau de lumière au moyen du collimateur qui porte à son extrémité une fente dont on peut régler à volonté la largeur (fig. 95) avec une vis V, permettant de rapprocher le bord mobile *a* du bord fixe *b*. A l'autre extrémité du collimateur est placée une lentille convergente dont le foyer est sur la fente et qui renvoie parallèlement

sur le prisme les rayons émis par une flamme. Enfin, pour augmenter la dispersion, on s'arrange de manière telle que, lorsque les rayons se présentent pour sortir, ils subissent une réflexion totale et utilisent le second angle du prisme pour se disperser de nouveau avant d'être reçus dans une lunette A mobile autour d'un axe vertical; on peut orienter cette lunette de manière à y recevoir une portion déterminée plus ou moins étendue du spectre de la flamme considérée.

Si, en particulier, on vient à introduire dans une flamme d'alcool placée devant le collimateur de l'appareil une substance quelconque, du chlorure de lithium par exemple, on voit apparaître aussitôt de nombreuses raies colorées, mais comme d'autres substances peuvent en produire de même couleur, et distribuées d'une manière qui, au premier abord, peut paraître la même, il faut absolument, si l'on veut éviter la confusion, avoir sous les yeux en même temps que les raies brillantes de la substance, une graduation fixe qui permette de déterminer la position de ces raies. On peut employer à cet effet un micromètre

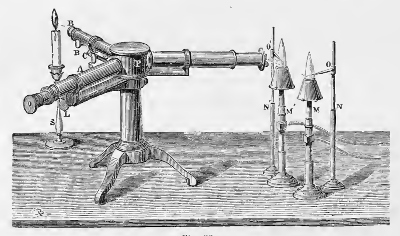


Fig. 89.

placé à l'extrémité d'un collimateur B et éclairé par une source S, dont on envoie l'image dans la lunette A. Les rayons qui sortent du collimateur, tombent sur une des faces du prisme, celle-là même qui est vis-à-vis la lunette A, se réfléchissent sur cette face qui fait miroir plan, pénètrent dans la lunette, et donnent une image virtuelle de la division micrométrique. En déplaçant légèrement dans un sens convenable le collimateur B, qui est mobile comme A, autour d'un axe vertical, il est possible de déplacer l'image du micromètre dans le champ de la lunette A; si alors, au moyen d'une substance type facile à se procurer et donnant une raie caractéristique entre toutes, on amène la coïncidence entre un numéro, toujours le même, du micromètre et cette raie caractéristique, un spectroscope déterminé donne des indications qu'il est possible de rapporter à des observations antérieures ou suivantes. On sera bien en présence d'un appareil à graduation arbitraire, mais il sera susceptible de rendre de grands services puisqu'il permettra, une substance ayant été caractérisée une première fois, de la caractériser une seconde.

Il est clair que l'on peut observer simultanément un spectre et l'image du micromètre avec une infinité de positions relatives du prisme et des trois lunettes; parmi toutes ces positions, il en est une plus avantageuse que les autres: en effet, l'image d'un point lumineux vu à travers un prisme se compose, en général, de deux lignes focales, et dans une position seulement, celle du minimum de déviation, ces deux lignes se réduisent à un point; pour avoir le maximum d'éclairement et de netteté, c'est donc dans cette position qu'il conviendra de se placer. Quant au micromètre, on le dispose de manière à obtenir un bon éclairage.

Réglage. — Supposons ces conditions réalisées; on conçoit que des perturbations puissent se produire à la suite de dérangements accidentels: il faut donc pouvoir toujours revenir à la disposition primitive. A cet effet, on note les trois positions X, Y, Z occupées par les trois lunettes sur le limbe divisé d

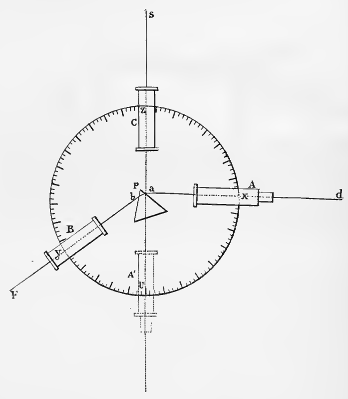


Fig. 90.

l'instrument, et la division du micromètre qui coïncide avec le réticule de la lunette A; on enlève alors le prisme et on tourne cette lunette de manière à viser dans le collimateur du micromètre, puis on note la nouvelle position de U, et la division du micromètre qui se projette sur le réticule; enfin rappelons-nous que la lunette A avait été primitivement dirigée sur le centre du limbe. Dès

lors, pour régler le spectroscope il suffit de répéter les opérations précédentes en ordre inverse : on enlève le prisme, on le remplace par une pièce verticale de cuivre percée d'un trou étroit qui marque le centre du limbe, et on ajoute une lentille à la lunette A de manière à voir distinctement ce trou et à le faire coïncider avec le réticule; l'axe optique de la lunette est alors bien dirigé vers le centre du limbe. Cela fait, on amène A dans la position U, et C dans la position Z, puis on déplace le micromètre jusqu'à ce qu'on obtienne la coïncidence observée la première fois; il se trouve alors réglé. Enfin on donne à A et B les positions X et Y et on place le prisme de manière telle que l'image réfléchie du micromètre présente avec le réticule la coïncidence qu'on avait notée la première fois. Les trois lunettes, le prisme et le micromètre sont alors revenus à leurs premières positions, et les nouvelles mesures seront comparables aux anciennes.

Cela ne suffit évidemment pas; si les différents instruments, faits avec des prismes de verres inégalement réfrangibles, ne sont pas comparables, si d'autre part les spectres obtenus ne sont pas dispersés de la même façon, chaque observateur se trouvera enfermé dans ses observations personnelles sans pouvoir les comparer à celles des autres. Or, la dispersion est extrêmement variable d'un verre à un autre, comme le montrent les nombres suivants empruntés à l'ouvrage de M. Salet (1), qui donnent la position, sur un même micromètre, d'un certain nombre de raies du spectre solaire :

RAIES	CROWN	FLINT	SULFURE DE CARBONE
B	0	0	0
D	236	220	194
E	451	434	400
F	644	676	590
G	1000	1000	1000

Il est donc nécessaire d'avoir un terme de comparaison, et dans l'impossibilité où l'on est actuellement de fabriquer un verre identique à un verre donné, on eût été vraisemblablement obligé d'avoir recours aux spectres fournis par des liquides purs comme l'eau, si des instruments particuliers ne permettaient d'obtenir des spectres toujours identiques à eux-mêmes, qui peuvent être plus ou moins longs, mais dans lesquels le rapport des distances de deux raies du spectre solaire est toujours la même quelle que soit la valeur absolue de ces distances.

Nous n'entrerons ici dans aucun détail sur la manière de produire et d'observer les spectres de réseaux. Nous dirons seulement qu'Angström a déterminé une fois pour toutes, et avec un soin extrême, les positions des raies du spectre solaire normal les unes par rapport aux autres, et que c'est à ce spectre normal qu'on a depuis lors rapporté les raies caractéristiques des différentes substances observées.

Le meilleur moyen pour passer des raies observées avec un spectroscope quelconque aux positions correspondantes du spectre normal est l'emploi d'une construction graphique qui est la suivante :

Sur un papier quadrillé on trace deux axes rectangulaires, sur l'un des deux

(1) *Traité élémentaire de spectroscopie.* Masson, 1887.

on reporte les divisions du micromètre de 0 à 1000, puis on produit dans l'appareil des spectres très nets, ceux de la lithine, de la soude, etc., et pour chacun d'eux on relève la position d'une ou de plusieurs raies caractéristiques dont il est facile de trouver la longueur d'onde dans les tables de Thalèn. On marque pour chacune d'elles un point dont l'ordonnée est la division du micromètre, et l'abscisse la longueur d'onde exprimée au moyen d'une unité convenue, chaque division du quadrillage représentant par exemple un millionième de millimètre. Quand on a obtenu ainsi un certain nombre de points dans les différentes parties du micromètre, on les réunit par un trait continu qui permet ensuite de mesurer rapidement la longueur d'onde d'une raie observée dans une position connue du micromètre, car elle est en effet l'abscisse du point correspondant de la courbe.

Il est bon de vérifier la courbe de temps en temps, à cause de l'influence de la température qui modifie un peu la dispersion du prisme.

Manière de produire les spectres. — Nous nous limiterons, comme nous l'avons dit, à leur production au moyen d'une flamme qui, en général, est celle d'un bec de Bunsen (fig. 91). On la place devant la fente du

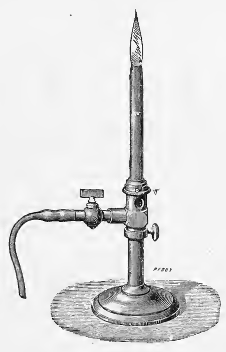


Fig. 91.

collimateur, à 8 ou 10 centimètres de distance, et on la recule latéralement jusqu'à ce qu'on aperçoive les raies que donne le cône intérieur; on ramène ensuite la lampe de côté jusqu'à ce que ces raies disparaissent presque com-

plètement, le bord de la flamme est alors devant la fente, et c'est dans cette partie qu'on place la substance à examiner.

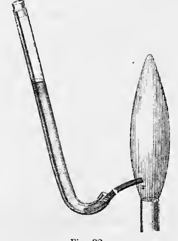


Fig. 92.

On peut aussi rendre la flamme éclairante en diminuant, à l'aide de la virole V, l'arrivée de l'air à son intérieur; elle donne alors un spectre brillant

Fig. 93. Fig. 94.

que l'on aperçoit dans la lunette A, et l'on déplace peu à peu le brûleur, de manière à donner dans cette lunette une position convenable à l'image spec-

trale. Cela fait, on recule un peu la flamme, on y laisse arriver l'air, de manière à la rendre bleue, peu lumineuse et propre à recevoir les substances que l'on veut étudier.

Kirchoff et Bunsen introduisaient ces substances à l'état de sel volatil qu'on déposait sur un fil de platine préalablement recourbé de manière à former une boucle et flambé; mais si l'on a affaire à des substances très volatiles, la lueur fugace que l'on obtient ainsi ne se prête pas à une observation continue; on se sert alors soit de dispositifs qui, comme celui de Mitscherlich, permettent un afflux constant de solution saline dans la flamme (fig. 92), soit de pulvérisateurs de différentes formes tels que celui de Gouy (fig. 93). Signalons encore (fig. 94) le régulateur du même physicien qui permet de mélanger le gaz et l'air comprimé dans les proportions convenables pour la combustion. Le gaz arrive en A, l'air en C; en E, le mélange contient excès d'air ou de gaz, mais en D la pression est la même qu'en B, de sorte qu'en D′ le mélange présente une composition constante.

Manière d'observer un spectre. — Un spectre étant produit, il faut commencer par reporter sur un papier quadrillé ce qu'on voit dans l'oculaire; chaque raie est amenée sur le point de croisement du réticule dont le fil vertical indique la position correspondante sur le micromètre; la comparaison avec les tableaux de spectres ne vient qu'après. Il est d'ailleurs bon de noter non seulement la position, mais aussi, dans la mesure du possible, l'intensité des raies; les bandes se classent en deux groupes : 1° celles qui sont symétriques, c'est-à-dire également dégradées à droite et à gauche; 2° celles qui sont dissymétriques. Pour les premières, les observations se rapportent au centre de la bande; pour les secondes, à la partie la plus brillante.

Identification des spectres. — Quand on croit avoir reconnu dans une matière donnée la présence d'un élément connu, il est bon, pour constater l'identité de cet élément, de produire simultanément le spectre de la substance à analyser et celui de la matière qu'on y soupçonne, en essayant de faire coïncider les deux spectres ou de les placer verticalement l'un au-dessus de l'autre,

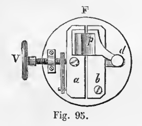


Fig. 95.

de telle manière que si la substance cherchée est bien celle qu'on suppose, les raies des deux spectres soient dans le prolongement les unes des autres. On arrive facilement à cette superposition au moyen d'un dispositif très simple. La pièce F (fig. 95) porte à côté de la fente du collimateur un petit prisme à réflexion totale, p; on peut l'écarter de côté en le faisant tourner autour de

l'axe d, et alors il est sans usage, mais on peut aussi l'amener en face de la fente et lui en faire recouvrir la moitié; la lumière envoyée par le brûleur M dans lequel on produit le spectre de la substance étudiée ne parvient plus alors à la lunette que par la moitié inférieure de la fente, tandis qu'un deuxième bec M', placé latéralement, envoie de la lumière qui subit dans p une réflexion totale après laquelle elle pénètre en A. Si on place la substance connue dans la flamme du bec M, il sera possible de superposer les deux spectres.

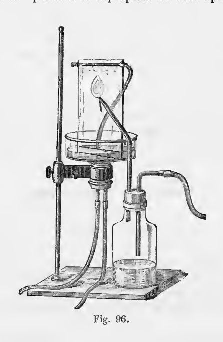


Fig. 96.

Disons à ce propos que la largeur de la fente doit être modifiée avec l'intensité lumineuse de la source et aussi avec la région du spectre que l'on regarde; pour les parties les plus réfrangibles (bleu, indigo, violet, ultra-violet) qui sont peu brillantes, il faut une fente plus large que pour le rouge. On règle la largeur en produisant la raie jaune du sodium, mettant au point avec l'oculaire, et faisant manœuvrer la vis V jusqu'à ce que vu dans la lunette, l'écartement paraisse avoir de 6 à 8 dixièmes de millimètre environ.

Tubes de Mermet. — MM. Delachanal et Mermet ont imaginé un dispositif simple, pour observer et surtout pour identifier les spectres, ce qui est le meilleur moyen de les comparer. Leur appareil est formé de tubes à essai ordinaires au fond desquels passe une électrode noyée dans un tube capillaire, de manière à être isolée du liquide qu'on y place. Le tube est fermé avec un bouchon que traverse la deuxième électrode, en sorte qu'on peut préparer d'avance et conserver ainsi toute une série de sels métalliques dont on produit le spectre instantanément au fur et à mesure des besoins. Le liquide monte par capillarité jusqu'à l'électrode inférieure, qui est toujours humide.

Malheureusement les spectres ainsi observés sont ceux, non pas des métaux eux-mêmes, mais des composés employés; en outre, l'étincelle attaquant un peu le verre, les spectres ne sont pas purs. On atténue le premier inconvénient en se servant d'une dissolution saline, en général un chlorure, dont le spectre est connu.

Remarque. — Les méthodes précédentes sont quelquefois inapplicables quand il s'agit d'observer certaines flammes dont une faible portion seulement présente la couleur caractéristique de la matière soupçonnée; c'est ce qui arrive pour la recherche du soufre dans la flamme de l'hydrogène, l'axe de la flamme prenant seul une coloration d'un bleu violet. Dans ces conditions, il faut agrandir l'espace où se produit la coloration, et comme cet espace correspond à la partie la plus froide, il suffit pour l'augmenter de refroidir la flamme : c'est ce qu'a réalisé M. Salet en l'écrasant sur une lame verticale de métal ou de marbre constamment refroidie par un courant d'eau (fig. 96), et en mettant la fente du collimateur dans un plan parallèle à la plaque refroidissante. Il a pu ainsi retrouver des traces de soufre.

SPECTRES DE DIVERS ORDRES

L'analyse spectrale, consacrée par les découvertes du rubidium et du cæsium par Bunsen et Kirchoff, de la raie du thallium par Crookes, et du thallium par Lamy; de l'indium par Reich et Richter; du gallium par M. Lecoq de Boisbaudran, paraît une méthode sûre pour déceler la présence de traces excessivement faibles de matière; on peut, en effet, reconnaître avec elle les quantités suivantes des métaux ci-dessous, le milligramme étant pris pour unité :

Sodium.	0,0000003
Lithium.	0,0000009
Calcium	0,00001
Cæsium..	0,000005
Strontium	0,00006
Thallium.	0,00002
Potassium, baryum	0,001

Toutefois, la méthode se développant, on s'est demandé avec raison quel est le spectre qu'on observe avec un corps déterminé, le sel marin, par exemple? Est-ce celui du sel marin, celui du sodium ou celui du chlore? L'affirmative dans le premier cas serait de nature à diminuer la valeur du procédé, un métal ayant alors autant de spectres que de composés. D'autre part, il était important d'examiner comparativement les spectres des métaux et ceux des métalloïdes, ne fût-ce que dans l'espoir d'y trouver cette définition tant cherchée autrefois des uns et des autres; enfin, il fallait examiner si le spectre d'une substance simple est bien spécifique de cette substance et n'est pas susceptible de varier avec la température de la flamme qui la contient ou avec la pression des gaz qui constituent cette flamme.

1° Spectres métalliques.—Le moyen le plus simple pour les observer est d'opérer avec les métaux eux-mêmes; l'étincelle électrique, grâce à sa température élevée, se prête très bien à cette observation. Pour les métaux ordinaires, il suffit de la faire jaillir entre deux électrodes constituées par le métal considéré, pour les métaux alcalins et quelques autres on en volatilise une petite quantité dans l'arc en creusant un peu le charbon positif, de manière à y pratiquer une petite cavité où l'on dépose le métal à examiner. Quand on opère avec un arc jaillissant entre deux charbons il est possible d'isoler complètement le spectre du métal de celui du charbon, en rapprochant beaucoup la fente de l'arc, de manière telle que les rayons émis par celui-ci pénètrent seuls dans le prisme; ou encore en projetant, à l'aide d'une lentille, l'image de l'arc sur la fente.

Composés métalliques. — Kirchoff et Bunsen, bien qu'ils aient opéré dans des conditions très diverses de température, avaient cru remarquer qu'un métal déterminé fournissait le même spectre, quels que soient les composés dans lesquels il était engagé. Il n'en est cependant pas ainsi, comme l'ont montré les expériences de Mitscherlich, de MM. Diacon et Lecoq de Boisbaudran. Le premier de ces savants, parti de l'idée préconçue que le sel marin, par exemple, peut être réduit dans la flamme de manière à ne donner que le spectre du sodium, a cherché à se placer dans des conditions où cette réduction est minima, c'est-à-dire qu'il a observé le spectre de sel marin à la plus basse température possible. Il s'est servi à cet effet d'un des tubes qui portent son nom, et grâce à ce dispositif, il a pu empêcher les fils de platine de s'échauffer par trop, et éviter le spectre continu jaune que donne le platine incandescent et qui aurait masqué le phénomène. En opérant à basse température, il était d'ailleurs dans les conditions les plus favorables pour diminuer la dissociation du sel marin; ce chlorure était en outre mélangé avec du chlorhydrate d'ammoniaque qui, en se décomposant dans la flamme même, y introduisait une atmosphère d'acide chlorhydrique, et l'on avait même ajouté un peu de cet acide à la dissolution qui remplissait le tube. Mitscherlich est arrivé ainsi à obtenir le spectre du chlorure de sodium, et à démontrer que la raie jaune appartient exclusivement au spectre du métal, qu'elle a presque disparu avec du chlorure non dissocié.

Dans ces expériences, l'agitation de la flamme rendait l'observation assez difficile; M. Diacon l'a rendue plus aisée en supprimant le brûleur et produisant une flamme au moyen d'un chalumeau alimenté par deux gazomètres, dont l'un contenait de l'hydrogène et l'autre du chlore; les gaz sortaient en volumes égaux, et, en les enflammant à leur sortie, il en résultait une flamme composée uniquement d'acide chlorhydrique et dans laquelle les chlorures ne pouvaient subir de décomposition. Dans ces expériences, la raie du sodium était à peine perceptible.

2° Spectres des métalloïdes; spectres primaires; spectres secondaires. — Si l'on se place dans les conditions où les composés métalliques sont dissociés, conditions qui sont celles des expériences ordinaires, il n'y a à *priori* aucune raison pour que le spectre observé ne soit pas un

mélange des spectres propres au métal et au métalloïde. Pour savoir ce qu'il en est :

1° On compare le système observé au spectre du métal pris seul;

2° Si l'on craint qu'en raison des conditions diverses dans lesquelles les deux spectres du métal et du composé sont observés, des variations inconnues puissent se produire dans la nature des spectres, on compare les spectres obtenus au moyen des différents chlorures, des différents bromures, etc. ; on relève dans les spectres d'un même genre des raies communes qui appartiennent évidemment aux métalloïdes.

3° Enfin grâce à des dispositions particulières, on peut observer les spectres des métalloïdes seuls, comme nous l'avons fait pour les métaux.

Kirchoff avait observé que lorsqu'on observe les spectres métalliques, l'élévation de température de la source de lumière fait apparaître des raies nouvelles; nous reviendrons plus loin sur ce point. Avec les métalloïdes il y a

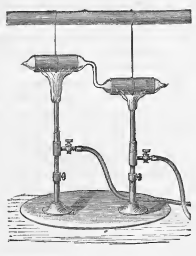


Fig. 97.

quelque chose de plus, il est possible d'obtenir deux ordres de spectres qui paraissent n'avoir entre eux aucun rapport.

Plücker est le premier qui ait établi ce fait; pour observer les spectres, il se servait de tubes de verre présentant une partie rectiligne étroite, facile à placer devant la fente du collimateur et portant des fils de platine qui permettaient d'y faire passer des étincelles. S'il s'agit, par exemple, d'opérer sur le soufre, on en introduit dans ce tube, on le fait bouillir pendant qu'on fait le vide, enfin on scelle à la lampe. Quand on veut observer le spectre, on volatilise de nouveau le soufre, on fait passer l'étincelle et le tube s'illumine; la lueur examinée au spectroscope montre un spectre formé de bandes brillantes. La figure 97 représente une disposition due à M. Salet, et permettant d'observer le spectre du soufre; c'est un tube de Plücker d'une forme spéciale; les deux ampoules qui le constituent sont entourées de garnitures métalliques qui servent à la fois à les échauffer et à y faire passer le courant.

Spectres primaires ou de bandes. — Le spectre qu'on observe quand l'appareil est actionné par une bobine d'induction est appelé spectre de bandes ou *spectre primaire;* on peut l'observer avec l'appareil de M. Salet.

Spectres secondaires ou de raies. — Si l'on actionne, au contraire, l'appareil précédent avec une machine de Holtz ou une bouteille de Leyde, et qu'on chauffe à température élevée, on observe un spectre qui ne contient plus que des raies fines.

Les mêmes phénomènes ont été observés par Wülner sur l'iode et sur un certain nombre d'autres métalloïdes.

La vapeur d'iode chauffée dans un courant d'hydrogène au moyen d'une lampe à alcool, fournit un mélange des deux corps qui brûle avec une flamme dont le spectre ne renferme que des bandes, et celles-ci correspondent aux espaces sombres du spectre d'absorption de la vapeur d'iode. Si l'on chauffe cette vapeur à température beaucoup plus élevée, dans un tube de Geissler, on obtient un spectre de lignes. Angström et Thalèn attribuent ce changement à l'existence de deux états allotropiques caractérisés par des spectres différents, et les expériences sur la variation de densité des vapeurs donnent un certain poids à cette manière de voir. Wülner, au contraire, voit dans ces deux aspects différents du spectre, l'effet d'une variation continue, comme celle qui se produit quand on observe les spectres des métaux à des températures différentes. Malheureusement on n'a pas observé jusqu'ici de termes de passage ; on obtient l'un ou l'autre des deux spectres, mais rien d'intermédiaire.

Spectres d'absorption. — Les expériences de Foucault, celles de Kirchoff et Bunsen, ont montré qu'une vapeur est susceptible d'absorber les radiations qu'elle émet quand on l'introduit dans une flamme; de là l'existence de spectres d'absorption, caractéristiques de ces vapeurs au même titre que les spectres eux-mêmes. Les divers corps solides ou liquides peuvent, eux aussi, absorber les radiations qu'ils sont capables d'émettre; les spectres d'absorption du didyme et de l'erbium, que l'on peut observer avec de très petites quantités de matière, sont très remarquables à ce point de vue.

Certaines substances colorantes, comme celle du sang, se comportent de la même manière; nous avons déjà indiqué, à propos de la recherche toxicologique de l'oxyde de carbone, le parti qu'on peut en tirer.

Les spectres d'absorption se produisent en interposant entre la fente du collimateur et la source lumineuse une cuve à faces parallèles contenant, à l'état de dissolution, la substance dont on veut examiner le spectre d'absorption.

VARIATION DES SPECTRES AVEC LA TEMPÉRATURE ET LA PRESSION

Influence de la température et de la pression. — Si l'on cherche à produire le spectre du calcium à basse température avec du chlorure de ce métal, on obtient le spectre presque complet de ce sel, plus une raie située dans le bleu. A mesure que la température s'élève davantage, cette raie,

qui appartient vraiment au métal lui-même, devient de plus en plus brillante, tandis que le spectre du chlorure s'éteint peu à peu. Dans l'arc électrique il a disparu complètement, alors que la raie α a son maximum d'intensité, et que l'on voit apparaître dans le violet deux nouvelles raies β et γ qui coïncident avec les raies H_1 et H_2 du spectre solaire. L'intensité de ces dernières augmente à mesure qu'on se sert d'une batterie plus puissante, comme l'ont montré les expériences de Lockyer (fig. 98).

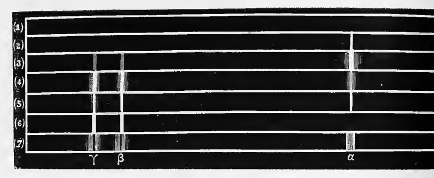


Fig. 98.

(1) Spectre du chlorure de calcium à basse température; il est à l'autre extrémité de l'image spectrale; on ne voit rien dans le bleu ni dans le violet.
(2) Première apparition, dans le spectre, de la raie bleue du calcium.
(3) Spectre donné par l'arc voltaïque.
(4) Le même que le précédent, mais en employant un plus grand nombre d'éléments.
(5) Spectre avec batterie et petite bobine.
(6) Spectre avec grande batterie et grande bobine.
(7) Spectre d'absorption du calcium dans le soleil.

La variabilité des spectres est donc mise hors de doute; des expériences effectuées sur l'hydrogène conduisent au même résultat et, suivant les conditions dans lesquelles on s'est placé, on a pu observer pour ce gaz quatre spectres différents.

Hydrogène. — *Spectre ordinaire.* — On constate de la même manière une variabilité dans le spectre de l'hydrogène. Avec une petite bobine d'induction, ce gaz donne un spectre de raies brillantes parmi lesquelles on en distingue trois auxquelles Plücker a donné les noms α, β, γ; α est dans le rouge et coïncide avec la raie C de Fraunhofer; β est bleu verdâtre et coïncide avec la raie F; enfin la dernière γ est bleu violacé et est voisine de la raie G.

Spectre moyen. — Certains tubes présentent, outre ces quatre raies, un champ de peu d'éclat traversé par des lignes sombres et qui s'étend de part et d'autre de la place de la raie D. Avec un grossissement de douze fois et un prisme très réfringent, ce champ lumineux se résout en une quinzaine de raies alternativement brillantes et sombres; ce spectre est celui qui caractérise l'hydrogène à une basse température.

Spectre cannelé. — L'hydrogène pur fournit un spectre cannelé; l'expérience suivante, qui permet de le faire apparaître, montre dans quelles conditions il se forme : on introduit de l'hydrogène pur et sec à l'intérieur d'un tube dans lequel on fait progressivement le vide avec une machine à mercure, et on y fait passer le courant d'une petite bobine d'induction; dans les expériences de Wülner et de Bettendorff, les électrodes étaient en aluminium et distantes de 14 centimètres; voici ce que ces savants ont constaté :

A 135 millimètres de pression, l'étincelle commence à passer; elle est blanche, mais trop pâle pour être observée.

A 100 millimètres, la lumière est blanc bleuâtre et rougit par moments; elle donne un spectre continu sur lequel se détachent les raies brillantes α, β, γ dès que l'étincelle devient rose.

A 70 millimètres, le spectre est continu, mais il est traversé par plusieurs raies brillantes situées entre α, β, γ, et par des bandes ombrées ou des cannelures dans le voisinage de la raie D.

A mesure que la pression diminue, le phénomène augmente d'éclat, le spectre continu s'affaiblissant de plus en plus pour disparaître à la pression de 2 millimètres; on ne voit plus alors que les quatre raies brillantes de Plücker. Wülner et Bettendorff concluent de leurs expériences que le spectre cannelé est celui des basses températures, puisque c'est celui qui se produit quand la pression est forte, c'est-à-dire quand le courant est affaibli par la résistance que lui offre le tube et que le gaz s'échauffe moins parce qu'il y a plus de masse. Les expériences à haute pression ont modifié leur première manière de voir.

Quatrième spectre. — Spectre des six groupes. — Si enfin on diminue encore la pression, au-dessous d'un millimètre on voit reparaître le spectre continu, surtout dans le vert, pendant que le reste du spectre s'affaiblit peu à peu; la partie verte se décompose en six cannelures, puis à un certain moment la lumière devient d'un vert magnifique; la raie α est à peine visible, le rouge a complètement disparu et dans le vert se détachent six groupes de lignes brillantes.

Les expériences précédentes sont relatives à des pressions inférieures à une atmosphère; Wülner et Bettendorff les ont répétées sur différents gaz en les étendant jusqu'à 3 atmosphères. Avec l'hydrogène, à mesure que la pression s'élève les raies α, β, γ s'étalent et deviennent de plus en plus pâles, et le fond noir s'illumine peu à peu, le spectre s'approchant de plus en plus de la continuité; cependant, à 2 atmosphères la raie α n'avait pas encore totalement disparu.

Conclusion. — En résumé, *dans des conditions bien déterminées*, le spectre d'une substance est caractéristique de cette substance, et permet d'en retrouver des traces extrêmement faibles. A ce titre, les différents procédés d'analyse spectrale devaient trouver place ici.

Il nous reste à indiquer maintenant, avant de passer aux essais de recherches

quantitatives proprement dites, la position des raies des principaux spectres des corps simples en indiquant leur longueur d'onde.

Nous avons expliqué (p. 507) comment, avec ce tableau et une construction graphique simple, on peut constater l'identité d'une raie donnée; il va sans dire qu'on s'adresse de préférence aux raies les plus lumineuses. Les données suivantes sont extraites des mémoires de Kirchoff et Bunsen, Thalèn, pour les métaux Angström, Thalèn et M. Salet, pour les métalloïdes; la source qui a servi à produire les spectres était, dans la majeure partie des cas, une étincelle d'induction.

I. — SPECTRES DES MÉTAUX

COULEUR DES RAYONS	LONGUEUR D'ONDE	INTENSITÉ
POTASSIUM		
Jaune	583	1
	580	1
	578	1
	535 large.	2
Vert	533 large.	2
	532	2
Bleu	483 large.	3
Indigo	431	4
SODIUM		
Orangé	616	2
	615	2
Jaune	589 D_2.	1
	588 D_1.	1
	569	3
	568	3
Vert	515	3
	498 nébuleuse.	4
LITHIUM		
Rouge	670	1
Orangé	610	3
Bleu	460 large.	1
CÆSIUM		
Vert	497	1
RUBIDIUM		
Orangé	629	1
	620	2
	616	3
	607	3
Bleu	477	4
	457	5
Indigo	455	5
Violet	420 large.	2
BARYUM		
Rouge	652	3
	649	1
	648	3

COULEUR DES RAYONS	LONGUEUR D'ONDE	INTENSITÉ
BARYUM (*Suite*).		
Orangé	645	3
	634	3
	614	1
	611	3
	606	3
	602	3
	599	3
	597	3
	590	5
Jaune	585	1
	583	3
	581	5
	580	5
	578	3
	553	1
	552	3
	542	3
Vert	493	1
Bleu	490	2
Indigo	455 large.	1
	452	3
Violet	416	2
	413 large.	1
STRONTIUM		
Rouge	655	4
	650	2
Orangé	641	1
	639	3
	638	4
	597	5
Jaune	585	5
	554	3
	553	2
	552	2
	550	2
	548	1
Vert	525	2
	524	1
	523	3
	522	3
	497	4
	496	2
Bleu	487	3
	483	3

STRONTIUM (*Suite*).

COULEUR DES RAYONS	LONGUEUR D'ONDE		INTENSITÉ
Bleu (*Suite*)	481		3
	478		3
	474		3
	472		3
	461	large.	1
Indigo	430	large.	1
Violet	422		3
	421	large.	1
	416		3
	407	large.	1

CALCIUM

COULEUR DES RAYONS	LONGUEUR D'ONDE		INTENSITÉ
Rouge	650		2
	649		1
Orangé	647		2
	646		1
	645		2
	644		1
	617		2
	616		1
	612		1
	610		2
	585		3
Jaune	560		4
	559		2
	558		1
	535		2
Vert	527	E.	2
	526		3
	519		3
	504		2
Bleu	488		3
	485		4
	483		5
	481		4
	460		4
	458		4
Indigo	445		1
	443		1
	442		1
	441		5
	440		5
	439		4
	438		4
	431		2
	430		1
	429		2
	427		5
	425		4
Violet	423		5
	422	très forte.	1
	421	large.	2

CALCIUM (*Suite*).

COULEUR DES RAYONS	LONGUEUR D'ONDE		INTENSITÉ
Violet (*Suite*)	419		5
	418		4
	414		4
	413		4
	409		5
	407		3
	396	H_1.	1
	393	H_2.	1

MAGNÉSIUM

COULEUR DES RAYONS	LONGUEUR D'ONDE		INTENSITÉ
Jaune	553		1
Vert	518	très fortes.	1
	517		1
	516		1
Bleu	470	larges et nébuleuses.	3
	458		3
Indigo	448		3

ALUMINIUM

COULEUR DES RAYONS	LONGUEUR D'ONDE		INTENSITÉ
Orangé	637		3
	634		3
	626	larges.	2
	623		2
Jaune	572	nébuleuses.	1
	569		1
	559		4
Vert	505		1
Bleu	466		1
Indigo	453	larges et nébuleuses.	3
	451		3
	448		4
Ultra-violet	396	larges.	2
	394		2

ZIRCONIUM

COULEUR DES RAYONS	LONGUEUR D'ONDE		INTENSITÉ
Orangé	634		3
	631		3
	614		1
	613		3
	612		1
Jaune	538		4
	535		3
Vert	519		3
Bleu	481		1
	477		1
	474		1
	471		1
	468		1
Indigo	449		4
	444		4

COULEUR DES RAYONS	LONGUEUR D'ONDE	INTENSITÉ
ZIRCONIUM (*Suite*).		
Indigo (*Suite*)	438	4
	437	4
	436	4
	424	4
Violet	423	4
	421	4
	415	2
MANGANÈSE		
Orangé	603	1
	602	1
	601	1
Jaune	551	5
	544	5
	542	3
	540	4
	539	3
	537	3
	536	4
Vert	534	3
	525	4
	523	4
	519	4
Bleu	482	1
	478	1
	476	1
	475	1
	474	3
	473	3
	471	3
Indigo	450	2
	449	5
	448	5
	447	2
	446	3
	445 bande.	3
	443	3
	441	2
	428	3
	426	3
Violet	423	1
	422	1
	408	5
	406	3
	405	3
	404	3
	403	2
	398	5
FER		
Rouge	649	3
FER (*Suite*).		
Orangé	639	1
	630	3
	624	2
	623	2
	619	2
	613	2
	606	2
	602	3
	600	4
	598	4
	597	4
Jaune	576	4
	571	3
	568	3
	566	3
	565	1
	562	3
	561	1
	560	1
	559	1
	558	1
	557	1
	556	2
	550	3
	549	3
	548	4
	545	1
	544	1
	543	1
	540	2
	539	2
	538	3
	537	1
	536	3
	535	4
	534	4
Vert	533	1
	531	2
	530	3
	528	2
	527 E.	1
	523	1
	522	1
	521	3
	520	4
	519	2
	517	4
	516	2
	513	2
	511	3
	506	4
	505	2
	504	2

FER (*Suite*).

COULEUR DES RAYONS	LONGUEUR D'ONDE	INTENSITÉ
Vert (*Suite*)	500	4
	499	5
	495 forte.	1
	492	1
Bleu	489	1
	487	2
	486	4
	478	5
	470	5
	469	3
	465	3
	463	3
	461	3
	460	4
	459	3
Indigo	453	3
	441 } très fortes.	1
	440 } très fortes.	1
	438 } très fortes.	1
	434	3
	432 forte.	1
	431	3
	430 G. forte.	1
	429	4
	428	4
	427	1
	426	2
	425	1
Violet	423	3
	422	5
	421	5
	420	1
	419	2
	418	1
	415	3
	414	1
	413	1
	411	2
	407	1
	406	1
	404	1
	400	3

CHROME

COULEUR DES RAYONS	LONGUEUR D'ONDE	INTENSITÉ
Jaune	541	2
Vert	534	5
	532	5
	529	5
	527	4
	526	4
	525	4
	524	4

CHROME (*Suite*).

COULEUR DES RAYONS	LONGUEUR D'ONDE	INTENSITÉ
Vert (*Suite*)	521	1
	520 double.	1
	492	4
Bleu	465	4
	464	4
Indigo	449	4
	438	4
	437	4
	436	4
	435	2
	434	2
	433	3
	429	1
	427	1
	425	1

COBALT

COULEUR DES RAYONS	LONGUEUR D'ONDE	INTENSITÉ
Orangé	614	3
	612	3
	600 large.	2
Jaune	548	4
	545	3
	544	3
	537	3
	536	5
	535	3
Vert	534	5
	528 } doubles.	3
	526 } doubles.	3
	523	5
	521	5
Bleu	487	1
	484	1
	481	1
	479	1
	478	1
	474	4
	458	4
Indigo	453	4

NICKEL

COULEUR DES RAYONS	LONGUEUR D'ONDE	INTENSITÉ
Orangé	617 large.	3
	611	4
	610	4
	589	1
	585	4
Jaune	547	3
Vert	517	5
	515	5
	514	5
	513	5
	511	5

COULEUR DES RAYONS	LONGUEUR D'ONDE		INTENSITÉ
NICKEL (*Suite*).			
Vert (*Suite*).	510		5
	508		5
	503		3
	501		3
	498		5
	493		3
Bleu.	492		3
	490		3
	487		1
	486		1
	485		1
	483		5
	478		2
	475		5
	471		1
	464		5
Indigo.	440		5
ZINC			
Orangé.	636		1
	610	larges.	1
	602	larges.	2
	589		2
Jaune.	581		4
	575		5
	574		5
	560		4
	558		4
	556		4
	546		4
	543		5
Vert.	533		5
	525		4
	523		4
	516		4
	512		4
	507		4
	505		4
	497		4
	492	larges et nébuleuses.	1
	491	larges et nébuleuses.	1
Bleu.	488		5
	486		5
	481		1
	472		1
	468		1
CADMIUM			
Orangé.	646	large.	3
	643		1

COULEUR DES RAYONS	LONGUEUR D'ONDE		INTENSITÉ
CADMIUM (*Suite*).			
Orangé (*Suite*).	605		5
	600		5
	595	nébuleuses.	5
	591	nébuleuses.	5
Jaune.	579	nébuleuses.	5
	568	nébuleuses.	4
	549	nébuleuses.	5
	547	nébuleuses.	4
	538	bandes.	1
	534	bandes.	1
Vert.	530		5
	515		4
	508		1
Bleu.	480		1
	467		1
Indigo.	441		2
INDIUM			
Indigo.	453	large et nébuleuse.	2
	451		1
Violet.	410	large.	1
PLOMB			
Rouge.	665		1
Orangé.	645		3
	606		5
	604	large.	3
	601		5
	600	large.	3
	589		5
	587	large.	3
	585		4
Jaune.	578		5
	561	large.	1
	554	large.	2
	552		4
	537	large.	1
Vert.	527		5
	520		3
	519		5
	516		4
	504	large.	2
	500		3
Bleu.	480	nébuleuses.	5
	479	nébuleuses.	5
	476	large.	4
	457		5
Indigo.	440		5
	438	larges.	1
	424	larges.	1

COULEUR DES RAYONS	LONGUEUR D'ONDE		INTENSITÉ
	PLOMB (*Suite*).		
Violet	417		3
	406		4
	THALLIUM		
Orangé	595		3
Jaune	561		5
	549		5
	541	nébuleuse.	4
	536		4
	535	large.	1
Vert	515	nébuleuse.	2
	508	nébuleuse.	3
	505		3
	498		3
	494		4
Bleu	489		4
	473	large.	3
	BISMUTH		
Rouge	660		4
	649		3
Orangé	613		2
	605		2
	604		4
	586		2
Jaune	582		3
	571		2
	565		4
	555		4
	545	large.	2
	539		4
Vert	527	larges.	2
	521		1
	520		4
	514	larges.	1
	512		1
	509		5
	508		4
	499		1
	497		5
Bleu	490		4
	479		4
	475		5
	473		5
	472		1
	470		5
	469		4
	456		2
Indigo	434		4
	432		4

COULEUR DES RAYONS	LONGUEUR D'ONDE		INTENSITÉ
	BISMUTH (*Suite*).		
Indigo (*Suite*)	430	larges.	3
	426		2
Violet	412		4
	408		4
	CUIVRE		
Orangé	638		2
	622		5
Jaune	578		2
	570		1
Vert	529		2
	522		1
	515		1
	510		1
	501		4
	495	nébuleuses.	3
	493		3
Bleu	491		3
	470		3
	465		3
Indigo	427		3
	MERCURE		
Orangé	615		1
	589		2
	587		4
Jaune	579		1
	577		1
	568		2
	559		3
	546	large.	1
	542		2
Vert	536	nébuleuses.	4
	529		5
	522		5
	520		4
	513		4
	496		3
Bleu	492		4
Indigo	436	large.	1
Violet	408		3
	405		3
	398		4
	OR		
Orangé	627		2
	596		3
	595		3
Jaune	583		1
Vert	523		1
Bleu	479		3

COULEUR DES RAYONS	LONGUEUR D'ONDE		INTENSITÉ
	ARGENT		
Orangé	603		5
	565	nébuleuses.	4
	564		4
	562	large.	2
	561		4
	559	nébuleuses.	4
	557		4
Jaune	555		2
	552		4
	548		5
	547		2
	546		1
	542	nébuleuses.	3
	541		5
	540	large.	2
Vert	530		3
	521		1
Bleu	487		2
	466		4
Indigo	447		4
	PLATINE		
Rouge	652		3
Orangé	596		3
	584		4
	580		4
	547		4
	539		3
Jaune	537		2
	530		1
	522		2
	520		4
	506		2
	488		4
Bleu	485		4
	480		4
	455	large.	2
	450		2
Indigo	444		4
	439		4
	433		4
	ÉTAIN		
Orangé	645	larges.	1
	580		1
	568		2
Jaune	559	larges.	1
	556		1
	ÉTAIN (*Suite*).		
Jaune (*Suite*)	537		5
	535		4
	533	large.	2
	529		5
Vert	522		4
	510		3
	502		5
	493		4
Bleu	486		3
	458		2
Indigo	452	large.	1
	ANTIMOINE		
	630		2
	624		4
	621		4
	619		4
	615		4
Orangé	613		1
	608		1
	605		4
	600		1
	598		4
	591	larges.	2
	589		2
	579	nébuleuse.	4
	564	large.	2
	561		5
Jaune	557		2
	546	larges.	3
	538		3
	537		5
	535		5
	524	large.	3
	518		5
Vert	514		3
	511		4
	503		2
	494	larges.	2
	488		3
	483	nébuleuses.	4
	478		4
Bleu	473		4
	471	larges.	2
	469		3
	459		3
Indigo	435	larges.	2
	426		3

II. — SPECTRES DES MÉTALLOÏDES

COULEUR DES RAYONS	LONGUEUR D'ONDE	INTENSITÉ
OXYGÈNE		
Orangé	645	
	617	
	612	
Vert	521	
	519	
	517	
	516	
	494	
	492	
Bleu	490	
	489 à 485 nébuleuses et faibles.	
	471	
	470	
	469	
	466	
	465	
	464 double.	
	459	
Indigo	447	
	446	
	445	
	444	
	442	
	441	
	436	
	434 double.	
	433	
	432 double.	
Violet	419	
	418	
	415	
	412	
	407	
SOUFRE		
Rouge	640	
Orangé	639	
	632	
	631	
	629	
Jaune	567	
	565	
	564	
SOUFRE (*Suite*).		
Jaune (*Suite*).	561	
	551	
	547	
	545	
	544	
	543	
	535	
Vert	532	
	522	
	520	
	516	
	510	
	502	
	501	
	500	
	499	
	492	
Bleu	481	
	471	
	469 à 456 bandes indistinctes.	
Indigo	455	
	452	
	448	
	446	
	443 à 439 bandes indistinctes.	
	431 bande.	
	429	
	428	
	426	
	425	
Violet	419 bande.	
	418	
	416	
	415	
SÉLÉNIUM		
Orangé	607	
Jaune	563	
	560	
	557	
	553	

COULEUR DES RAYONS	LONGUEUR D'ONDE		INTENSITÉ
SÉLÉNIUM (*Suite*).			
Vert	530		
	527		
	525		
	522		
	517		
	514		
	509		
	507		
	499		
	497		
Bleu	484	double.	
	476		
	474		
	473		
	465		
	462		
	460		
Indigo	427	bandes.	
	421		
	417		
TELLURE			
Orangé	644		1
	604		3
	601		3
	597		1
	593		2
	585		4
	582	nébuleuses.	4
	580		4
Jaune	578		3
	575		1
	574		5
	571		1
	565		1
	561		4
	557		2
	548		4
	545		2
	541		4
	536		3
Vert	531		3
	529		5
	522	large.	2
	517		5
	515		3
	513		5
	510		3
	503		4
Bleu	489	nébuleuses.	5
	487		4
	483		5
TELLURE (*Suite*).			
Bleu (*Suite*)	478	nébuleuse.	5
	460		4
AZOTE			
Rouge	660		3
Orangé	648		3
	595		4
	594	large.	1
	593		1
Jaune	577		4
	574		4
	571		3
	568		3
	567		3
	566		1
	554		3
	553		1
	549		2
	548		3
	546		4
	545		4
Vert	531		5
	516		4
	504	large.	1
	502		3
	501		3
	500	large.	1
	499		3
	498		3
Bleu	489		4
	486		4
	485		5
	480		1
	479		1
	478		1
	464		3
	463	large.	1
	462		2
	461		2
	460		2
Indigo	455	bandes.	5
	453		5
	445		1
	443	bande.	3
	440		4
	435		3
Violet	423	bandes.	2
	417		3
	409		5
	404		4
	399		4

COULEUR DES RAYONS	LONGUEUR D'ONDE		INTENSITÉ
	PHOSPHORE		
Rouge	651		
	646		
Orangé	604		
	602		
Jaune	559		
	554		
	550		
	546		
	542		
	536		
Vert	533		
	528		
	524		
	493		
Bleu	460		
	459		
	ARSENIC		
Orangé	617	larges.	2
	611	larges.	2
	602	larges.	4
Jaune	565		2
	556		2
	550		3
Vert	533		3
	CHLORE		
Rouge	667	bande.	
Orangé	611		
Jaune	546		
	544		
	542		
	539		
Vert	521	nuageuse.	
	509	double.	
	507		
	500		
	497		
	492	double.	
Bleu	490		
	489		
	482		
	481		
	479		
	478		
	477		
	474	nébuleuse.	
	457	bande.	
Indigo	434	nébuleuses.	
	431	nébuleuses.	
Violet	425	bandes nébuleuses.	
	413	bandes nébuleuses.	

COULEUR DES RAYONS	LONGUEUR D'ONDE		INTENSITÉ
	BROME		
Rouge	699	nuageuses.	
	663	nuageuses.	
	658		
	655		
Orangé	635		
	616	bande.	
	588		
Jaune	584	double.	
	572		
	560		
	551	bande.	
	545	bande.	
Vert	533		
	531		
	527		
	526		
	524		
	518		
	516		
	506		
	493		
Bleu	481		
	478		
	472		
	470		
	467		
	462		
Indigo	454		
	448		
	436		
Violet	428	nébuleuses.	
	423	nébuleuses.	
	418	nébuleuses.	
	398		
	IODE		
Orangé	621		
	613		
	607		
	596		
Jaune	579		
	578		
	576		
	574		
	571		
	569		
	568		
	563		
	562		
	561		
	549		
	547		

COULEUR DES RAYONS	LONGUEUR D'ONDE	INTENSITÉ	COULEUR DES RAYONS	LONGUEUR D'ONDE	INTENSITÉ
IODE (*Suite*).			FLUOR		
Jaune (*Suite*).	545		Rouge	692	
	541			686	
	537		Orangé	678	
Vert	535			640	
	534			623	
	524				
	516		HYDROGÈNE		
	506				
Bleu	467		Rouge	656	1
	466		Vert	486	1
	463		Indigo	434	1
Indigo	448		Violet	410	1
	447				
	445				
Violet	421				

Carbone. — Le spectre du carbone, tel qu'on l'observe en faisant éclater une étincelle dans les composés gazeux hydrocarbonés, est formé de bandes sillonnées par de nombreuses lignes noires; il présente tous les caractères des spectres primaires, ce qui n'est pas surprenant, étant donnée la très grande fixité du charbon. Les principales lignes observées ont les positions suivantes :

COULEUR DES RAYONS	LONGUEUR D'ONDE	INTENSITÉ	COULEUR DES RAYONS	LONGUEUR D'ONDE	INTENSITÉ
Orangé	618		Vert	516	
	612			513	
	610			510	
	605			506	
Jaune	563		Bleu	474	
	558			472	
	554			470	
	550			469	
	547			467	
			Indigo	427	

Bore. — L'acide borique volatilisé dans une flamme quelconque, aussi bien que les vapeurs de chlorure ou de fluorure de bore amenées dans la flamme de l'hydrogène, donnent, comme le carbone, un spectre primaire formé de bandes brillantes diffuses; les milieux de ces bandes correspondent approximativement aux positions suivantes :

COULEUR DES RAYONS	LONGUEUR D'ONDE	INTENSITÉ	COULEUR DES RAYONS	LONGUEUR D'ONDE	INTENSITÉ
Orangé	640 620 603		Vert	520	
Jaune	580 548		Bleu	491 470 454	

RECHERCHES QUANTITATIVES EFFECTUÉES AU MOYEN DES SPECTRES

Les dissolutions colorées peuvent être analysées en déterminant leur pouvoir absorbant; on a ainsi des méthodes colorimétriques qui empruntent à l'emploi du spectroscope une précision très grande; en outre l'emploi de cet instrument permet, grâce à l'apparition ou la disparition de certaines bandes, de faire des déterminations sans l'emploi de la dissolution type nécessaire dans les dosages colorimétriques ordinaires. On peut opérer :

1° Par comparaison avec une solution de titre connu;

2° Par l'apparition ou la disparition de bandes;

3° Par mesure directe du coefficient d'extinction.

1° La première méthode est un simple procédé colorimétrique; on amène l'égalité d'éclat de deux raies par une dilution convenable de la liqueur à essayer.

2° En ce qui concerne le deuxième mode d'opérer, nous avons indiqué déjà la nature des bandes produites par l'action d'un acide sur un sang oxycarboné; le sang présente d'ailleurs un certain nombre de phénomènes du même ordre.

3° Quand on n'a pas de liqueur titrée, on peut s'en passer à la condition d'avoir déterminé préalablement, pour la matière analysée, la quantité que Bunsen a appelée *coefficient d'extinction.*

Soit $\frac{1}{n}$ le rapport dans lequel l'intensité 1 d'un rayon lumineux est réduite après avoir traversé l'épaisseur 1 d'un liquide coloré; soit I l'intensité réduite par une épaisseur x, on aura la relation :

$$I = \frac{1}{n^x},$$

d'où

$$-\log I = x \log n.$$

On appelle coefficient d'extinction l'inverse de l'épaisseur nécessaire pour réduire l'intensité au dixième de sa valeur; en appelant α ce coefficient, il sera donné par la relation :

$$\frac{1}{10} = \frac{1}{n^{\frac{1}{\alpha}}},$$

d'où

$$\log n = \alpha.$$

En portant cette valeur dans celle de I, on en déduit :

$$-\log I = \alpha x.$$

Si dans cette formule on fait $x = 1$, on en tire :

$$\log I = -\alpha;$$

et comme il est possible de déterminer I par l'emploi des spectro-photomètres, on peut par suite calculer α.

Supposons qu'on ait à analyser une liqueur pour laquelle cette détermination a été faite. Pour deux liquides quelconques, le rapport du poids de matière contenue, et par suite de l'intensité de la coloration au coefficient d'extinction, est constant; si donc on a dosé la substance dans celui qui a servi à mesurer le pouvoir extincteur α, on pourra mesurer ce rapport constant A, et dès lors, pour avoir le titre T d'une liqueur quelconque, il suffira de mesurer son pouvoir extincteur α', puisque :

$$T = A\alpha'.$$

CHAPITRE II

ANALYSE AU CHALUMEAU

MATÉRIEL EMPLOYÉ

Plattner a imaginé des méthodes qui permettent d'effectuer, à l'aide du chalumeau, un certain nombre d'essais donnant des résultats assez exacts pour les besoins industriels, et qui gardent l'avantage des recherches de cette nature, en ne nécessitant qu'un matériel restreint et portatif et donnant rapidement le résultat cherché. Au matériel ordinaire des analyses qualitatives qui tient tout entier dans une petite boîte, il faut ajouter :

1° Une petite balance pouvant peser 0g,02 au dixième de milligramme les poids correspondants;

2° Des coupelles de cendre d'os; des petits creusets en charbon et en argile ;

3° Des fraises pour faire dans le charbon des trous cylindriques ou coniques de différentes grandeurs : la plus habituellement employée est cylindrique;

4° Une capsule en corne et une spatule en fer de 9 à 10 centimètres de long pour mélanger les matières; un pinceau pour détacher les dernières parcelles du mélange;

5° Un mesureur qui supprime la pesée du plomb pauvre;

6° Du papier sodé (1) coupé en bandes, avec un gabarit cylindrique en bois, de 25 millimètres de long sur 7 millimètres de diamètre, destiné à faire des petites boîtes en papier. On obtient celles-ci en enroulant une bande de papier sodé sur le cylindre, de manière telle qu'une partie du papier déborde sur la base et qu'en rabattant cette partie on fasse une sorte de boîte qu'on détache ensuite ;

6° Enfin une échelle pour les essais d'argent. Il arrive en effet qu'on obtient parfois des boutons d'argent trop petits pour être pesés; dans ce cas on en évalue le poids par une méthode due à Harkort et Plattner, et qui consiste à mesurer leur diamètre. A cet effet, on fait glisser le globule entre deux lignes qui font entre elles un angle très aigu jusqu'à ce qu'il soit tangent à l'une et à l'autre ; comme les globules sont sphériques, et d'autant plus exactement qu'ils sont plus petits, on déduit de là leur diamètre et par suite leur volume qui est proportionnel au cube de la distance du globule au sommet de l'angle. On pourrait, on le voit, graduer systématiquement la règle ; mais il

(1) On l'obtient en trempant du papier à filtrer mince dans une solution de carbonate de soude pur contenant parties égales de cristaux de soude et d'eau, puis faisant sécher.

est préférable d'effectuer la graduation par des essais faits sur des boutons contenant une quantité connue de métal fin; on élimine ainsi l'erreur inévitable due à la volatilisation d'une petite quantité d'argent. La prise d'essai est uniformément de 100 milligrammes et les divisions portent inscrite la quantité de métal fin qu'elle renferme; les lectures se font à la loupe en regardant la règle perpendiculairement à sa surface.

Il y a peu de chose à dire des réactifs utilisés, le plomb pauvre est le plus employé de tous.

Comme supports on utilise surtout le charbon de bois de pin, ou des charbons agglomérés obtenus avec de la poussière de charbon et de l'amidon qu'on pétrit avec de l'eau de manière à en faire une pâte, celle-ci est ensuite séchée, puis calcinée dans un creuset fermé. Le charbon, quelle que soit sa nature, doit laisser peu de cendres et surtout être exempt de fer.

Prise d'essai. — La matière à essayer est réduite en poudre fine si elle est cassante, aplatie au marteau, puis coupée avec des ciseaux si elle est malléable; enfin on la sèche à 100 degrés, en opérant sur un poids suffisant pour faire plusieurs essais.

ESSAI D'ARGENT

Le cas le plus fréquent est celui d'un minerai renfermant du soufre et de l'arsenic.

On pèse 1 décigramme de la matière et on la mélange avec environ son poids de borax fondu et pulvérisé, et une quantité de plomb variable de 5 à 15 décigrammes, suivant la proportion de nickel et de cuivre. Pour une teneur de 7 p. 100 de cuivre ou de 10 p. 100 de nickel, il suffit de 5 décigrammes de plomb.

On mélange bien le tout dans la capsule de corne en employant la spatule de fer, puis on prépare une petite boîte en papier sodé et on y fait tomber le mélange, enfin on la ferme en rabattant les bords du papier. On pratique alors dans un charbon un trou cylindrique suffisant pour y introduire le petit paquet ainsi obtenu et l'on chauffe doucement au feu de réduction en tournant le charbon de manière à chauffer bien également tout l'essai. La scorification s'effectue et l'argent gagne le fond de la cavité; quand la scorie ne paraît plus renfermer de globules, on chauffe dans la flamme oxydante : le soufre, l'arsenic, l'antimoine, le zinc se volatilisent; le fer, le cobalt, l'étain, une partie du cuivre et du nickel s'oxydent et se dissolvent dans la scorie; puis quand les métaux volatils ont disparu, le plomb commence à s'oxyder à son tour, ce dont on s'aperçoit au mouvement que prend le globule et au bouillonnement de la scorie, et alors on laisse refroidir. On détache ensuite le bouton des borates, on en enlève les dernières traces en le martelant entre deux feuilles de papier, puis on le lave et on le brosse. Il contient alors, avec tout l'argent, du cuivre, du nickel, et la presque totalité du plomb; pour se débarrasser des derniers métaux, on procède à sa coupellation.

Le bouton ayant été placé dans une coupelle d'os, on le chauffe doucement dans

la flamme oxydante, de manière à ne pas volatiliser de matière. Quand le bouton est réduit à un petit volume, on arrête l'opération, on sépare la litharge du métal, et on dépose celui-ci dans une autre coupelle bien lisse contenant de la poudre d'os très fine, puis on dirige le dard du chalumeau de manière à maintenir au rouge la cendre d'os autour du bouton : la litharge disparaît alors dans la coupelle. Quand le bouton est devenu bien brillant et que la surface est tranquille, ce qui est le signe que tout le plomb a disparu, on laisse refroidir l'essai et on le brosse pour le débarrasser de la cendre d'os; si le bouton est bien pur, il est sphérique; s'il contient encore du cuivre, il est aplati et il faut recommencer la coupellation; finalement on le pèse ou on le mesure; dans le premier cas on doit tenir compte de la perte due à la volatilisation, ce qui se fait facilement au moyen du tableau que nous avons donné à propos des essais d'argent.

ESSAI D'OR

Il se fait comme l'essai d'argent, avec les quelques modifications suivantes :

Si, comme il arrive souvent, le minerai n'est pas riche, on obtient un bouton de retour très petit, et alors on est obligé de faire plusieurs opérations successives et de réunir les boutons pour les coupeller en une fois.

Presque toujours les minerais d'or tiennent un peu d'argent : il faut donc, après avoir pesé ou mesuré le bouton, le laminer pour le traiter par de l'acide nitrique. Enfin si la quantité d'argent est petite, on sait que ce métal ne se dissout pas, et il faut procéder à une véritable inquartation.

ESSAI DE CUIVRE

La matière est d'abord grillée avec du charbon, après l'avoir mélangée, si elle fond trop facilement, avec un peu d'oxyde de fer.

La réduction s'opère avec du carbonate de soude, du borax et du plomb pauvre. Le bouton métallique obtenu est fondu ensuite avec de l'acide borique et du charbon; les métaux étrangers, s'ils ne sont pas en trop grande quantité, s'oxydent et se dissolvent, tandis que l'oxyde de cuivre se dissout très mal et, dans tous les cas, se réduit avec facilité. Il sera bon de recommencer l'opération une deuxième fois si la matière contient du nickel.

ESSAI DE PLOMB

On grille d'abord l'essai sur du charbon et ensuite on le réduit dans un creuset de même matière, avec du carbonate de soude et du borax. Quand on a fondu toute la masse, on laisse refroidir, on pulvérise et on sépare le plomb par lévigation; on le pèse et, dans le métal, on recherche l'argent et le cuivre.

CHAPITRE III

ANALYSE COLORIMÉTRIQUE

COLORIMÈTRES. — Il arrive dans un certain nombre de réactions chimiques que, partant de substances non colorées, on parvient à d'autres qui le sont et inversement. S'il s'agit par exemple d'une coloration produite, on conçoit que son intensité puisse servir à apprécier la quantité de celle des deux matières qui n'a pas été ajoutée en excès : tel est le principe de l'analyse colorimétrique, dont certaines méthodes volumétriques ne sont qu'un cas particulier; avec lui, en effet, on apprécie souvent la quantité d'une matière dissoute en ajoutant progressivement une autre substance qui fait apparaître ou disparaître une coloration.

Les méthodes colorimétriques ont un autre point commun avec les méthodes en volumes, c'est qu'on n'y fait que les mesures relatives en comparant la liqueur à analyser à des liqueurs titrées directement. Il est certainement plus difficile d'apprécier une égalité de teinte que l'apparition ou la disparition d'une couleur déterminée; mais cette difficulté diminue par l'habitude, et comme grâce à leur simplicité, les mesures colorimétriques s'effectuent pour ainsi dire instantanément, cela explique la faveur dont elles jouissent dans certaines industries, où l'œil de l'observateur n'ayant affaire qu'à un nombre très limité de colorations, parfois à une seule, acquiert rapidement la faculté d'apprécier sûrement l'égalité de deux teintes. Enfin, même pour des recherches de science pure, la méthode est encore très précise avec des principes colorants dont une petite quantité suffit pour donner une liqueur foncée; il est certain, par exemple, qu'on peut facilement par ce procédé doser dans une liqueur le permanganate de potasse, dont un millième donne à l'eau, comme on sait, une teinte extrêmement foncée. On est d'ailleurs aidé dans les comparaisons par des instruments spéciaux, dont on peut aisément construire quelques-uns soi-même, et dont le but est de placer les liquides à comparer dans les meilleures conditions possibles pour que la différence de teinte seule frappe l'œil et que l'attention ne soit pas détournée par des détails indifférents, comme l'inégalité des vases ou des quantités de liquides à comparer, etc., dont l'influence pourrait être considérable.

Les *colorimètres*, c'est le nom qu'on donne à ces instruments, permettent

d'apprécier l'égalité de teinte de deux liqueurs, soit en étendant l'une d'elles avec de l'eau ou un autre liquide incolore sans action chimique sur les liquides analysés, soit en faisant varier l'épaisseur de la couche observée de l'une des liqueurs pendant que l'autre reste constante. A la première classe d'appareils appartient le colorimètre de Salleron, à la seconde ceux de Duboscq et de Laurent.

1° Colorimètre de M. Salleron. — Cet appareil, qui est de beaucoup le plus simple, se compose d'une boîte en bois dont la forme est celle d'un tronc de pyramide, analogue à un stéréoscope, avec cette différence que la partie la plus large, celle où se mettent les vues ou photographies, devient celle devant laquelle on place les yeux pour observer, tandis que les lentilles sont remplacées par deux fentes verticales bien identiques pratiquées sur un fond de métal noirci intérieurement. Devant ces fentes est placée une auge à parois planes, séparée

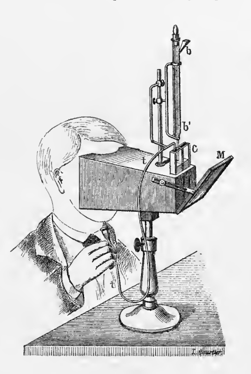


Fig 99.

en deux parties égales par une cloison verticale perpendiculaire au plan des fentes ; on obtient ainsi deux compartiments dans lesquels sont placés les liquides à comparer. La boîte n'a d'autre but que de se mettre à l'abri de toute lumière étrangère, et pour y parvenir plus complètement encore, la partie antérieure, qui est la plus large, est échancrée de manière à ce qu'on puisse y appliquer la figure et empêcher aussi parfaitement que possible l'accès de la lumière latérale. Au contraire, un miroir M (fig. 99), dont on peut faire varier l'inclinaison, permet d'éclairer convenablement les deux auges à travers les fentes f et f'.

Les deux liquides à comparer étant placés dans les deux auges, comme celles-ci débordent au-dessus de la boîte, il est facile d'y verser des quantités de liqueur suffisantes pour que les niveaux dépassent son plafond et que par conséquent, à l'intérieur, la comparaison se fasse sur des masses égales.

Supposons qu'on veuille étendre d'eau le liquide d'une des auges, et obtenir un mélange homogène : un support S, fixé sur la boîte, contient d'une part une burette *bb'* graduée en centièmes de centimètre cube, remplie d'eau, et dont l'extrémité inférieure vient déboucher au-dessous de celle des auges qui renferme la liqueur la plus foncée; d'autre part, le support S sert à porter un tube A plongeant jusqu'au fond de la même auge et qui, relié par un tube de caoutchouc avec une poire, permet d'agiter le liquide au moyen d'un courant d'air; on comprend, sans qu'il soit nécessaire d'insister, la manière dont s'effectueront les déterminations.

Cet appareil est simple, mais il a l'inconvénient que les épaisseurs comparées sont petites, sans qu'il soit possible de les augmenter; dans les appareils qui suivent, au contraire, on observe les deux liquides suivant une grande épaisseur et on peut en espérer une exactitude plus grande.

2° Colorimètre de M. Collardeau (fig. 100). — Il permet d'opérer sur une longue colonne de liquide. Il se compose en effet de deux tubes horizontaux juxtaposés, formés chacun de deux parties qui rentrent l'une dans l'autre comme un tirage de lunette, et fermés à leurs deux extrémités par des



Fig. 100.

glaces parfaitement étanches; en outre, la deuxième partie de chacun, celle qui est susceptible d'être allongée ou raccourcie, porte une graduation qui permet d'apprécier ses déplacements. L'égalité de teinte s'obtient par conséquent avec des épaisseurs différentes de liquide, que les graduations permettent d'apprécier.

3° Colorimètre de M. Duboscq. — Dans les appareils précédents la vision se fait avec les deux yeux, et, en outre, les colorations à comparer ne sont pas juxtaposées, mais séparées par une surface plus ou moins grande; ce sont là des conditions mauvaises qu'évitent les colorimètres de Duboscq et de Laurent.

Le colorimètre Duboscq (fig. 101 et 102) a deux éprouvettes E E' dans lesquelles on place les liquides à comparer; leur fond est constitué par une lame de verre à faces parallèles, et les liquides sont éclairés, comme dans l'appareil Salleron, au moyen d'un miroir plan M à inclinaison variable. Des manchons plongeurs A

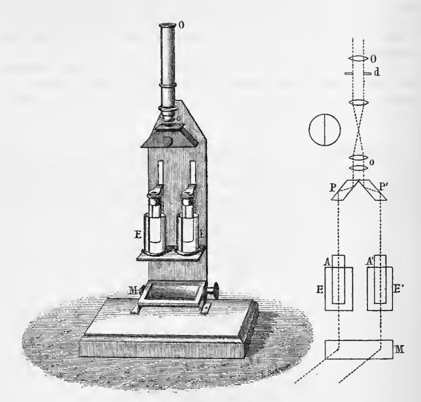


Fig. 101 et 102.

et A', fermés à leur partie inférieure par des glaces parallèles, peuvent être élevés ou abaissés verticalement dans les éprouvettes au moyen de crémaillères engrenant avec des pignons, et à chacun de ceux-ci est fixé un vernier qui se meut sur une règle divisée; il mesure la distance entre le fond de l'éprouvette et la face inférieure du tube mobile, et par suite la hauteur des colonnes liquides comprises entre ce fond et la face inférieure du manchon. Si donc on compare les teintes des épaisseurs de liquides vues à travers les manchons, en modifiant la hauteur de l'un de ceux-ci, on pourra arriver à l'égalité. Au-dessus des plongeurs se trouvent deux parallélipipèdes en verre destinés à recevoir les faisceaux

de lumière qui en sortent et à les ramener, par deux réflexions totales, à tomber au contact l'un de l'autre sur l'objectif d'une lunette situé au-dessous des parallélipipèdes.

Pour faire la comparaison de deux teintes, on règle d'abord le miroir, les tubes étant vides, en regardant au travers de la lunette, de façon telle que le champ, qui d'ordinaire est partagé par un diamètre en deux moitiés de teintes inégales, soit partout également éclairé. Cela fait, on verse les deux liqueurs dans les éprouvettes, on déplace d'abord le plongeur qui correspond à la solution normale de manière à donner à celle-ci une épaisseur déterminée, puis l'on déplace celui qui correspond à la liqueur à essayer jusqu'à ce qu'on ait obtenu l'égalité des teintes. Il suffit alors de lire sur les échelles les hauteurs des deux couches liquides pour avoir le rapport des quantités de matières colorantes.

Quand on opère sur des liqueurs colorées en jaune, l'œil appréciant mal de faibles variations d'intensité, on place sous les éprouvettes un verre bleu transparent; on obtient alors des teintes vertes dont les variations d'intensité sont très sensibles. Il faut toujours en outre prendre une liqueur normale, dont la teinte ne soit pas trop différente de celle à laquelle on la compare; sans quoi le tirage des éprouvettes ne serait pas suffisant, ou bien on serait obligé d'opérer sur une très petite épaisseur de l'une des liqueurs; dans les deux cas, on arriverait difficilement à une évaluation précise du pouvoir colorant.

— Maintenant que nous avons décrit les principaux colorimètres, nous allons examiner, comme exemple de leur emploi, le dosage du manganèse dans les matières d'industrie.

DOSAGE DU MANGANÈSE DANS LES FERS ET LES ACIERS

1° Méthode de M. P. Pichard. — Elle consiste à oxyder le manganèse de manière à obtenir une liqueur qui le renferme tout entier à l'état de permanganate de soude, pour apprécier ensuite la coloration de celui-ci avec les appareils précédents.

On pèse 1 décigramme de la matière à attaquer, préalablement porphyrisée, et on l'oxyde par un grillage au rouge; puis les oxydes sont mélangés avec deux à trois fois leur poids de carbonate de soude sec, et on chauffe le tout au rouge vif. Quand l'attaque est terminée, on laisse refroidir et on reprend le contenu du creuset par 5 centimètres cubes d'acide nitrique concentré auquel on ajoute même quelques gouttes d'acide fumant, et on chauffe au besoin pour faciliter la dissolution. Au bout de quelques heures, on place le liquide dans un tube à essai, de 20 centimètres de long sur 15 à 20 millimètres de diamètre, dans lequel on le porte à l'ébullition, de manière à dissoudre entièrement l'oxyde de manganèse; puis on ajoute environ 10 centimètres cubes d'eau à la liqueur; on introduit alors dans le tube 50 centigrammes au moins d'oxyde puce de plomb et on fait bouillir de nouveau pendant 2 à 3 minutes. On laisse refroidir, et quand l'excès d'oxyde puce s'est déposé, on décante la liqueur claire dans une éprouvette graduée, on lave le résidu à plusieurs reprises avec de l'eau bouil-

lante contenant le cinquième de son volume d'acide nitrique, les eaux de lavage étant, bien entendu, ajoutées à la liqueur principale.

On le voit, la méthode d'oxydation est celle de Leclerc que nous avons déjà signalée.

Quant au dosage proprement dit, il se fait au moyen d'une liqueur type obtenue en dissolvant, par le procédé précédent, 7 milligrammes d'oxyde rouge de manganèse, ce qui correspond à 5 milligrammes de métal, et dont on étend le volume à 500 centimètres cubes. Cette liqueur a l'inconvénient de ne pas se conserver au delà de quelques jours.

La comparaison se fait bien dans des éprouvettes graduées, en étendant d'eau la liqueur à étudier, jusqu'à obtenir l'égalité de teintes : la lecture du volume de la liqueur à essayer donne immédiatement la teneur en manganèse si, ce qui est le cas pour la plupart des matières manganésifères qu'on a à étudier, la proportion de manganèse ne dépasse pas 5 p. 100.

500 centimètres cubes de liqueur type contiennent 5 milligrammes de manganèse, soit pour 1 centimètre cube $0^{g},00001$, ce qui, pour une prise d'essai de 1 décigramme, correspond à $\frac{1}{10000}$ du poids total. Si le volume de la liqueur à essayer a dû être amené à 275 centimètres cubes, la matière contient donc $\frac{275}{10000} = 2,75$ p. 100, en admettant que l'on peut apprécier la modification de teinte produite par 1 centimètre cube d'eau dans une liqueur manganique de cette concentration, ce qui est peut-être un peu exagéré; en tous cas on appréciera certainement l'influence de 10 centimètres cubes d'eau, ce qui conduit encore à une approximation de $\frac{1}{1000}$.

Si après un premier essai on constatait que la teneur en manganèse est inférieure à $\frac{1}{1000}$, il conviendrait de recommencer l'opération en opérant sur 3, 4 ou 5 décigrammes.

2° Méthode de M. Osmond. — Elle s'applique, comme la précédente, aux matières premières et aux produits de la métallurgie du fer, et elle est fondée sur la réaction suivante :

Quand à une dissolution acide de chlorure manganeux on ajoute du métaphosphate de soude, il se produit un précipité blanc, gélatineux, soluble dans un excès de réactif; le liquide incolore, agité avec un peu de bioxyde de plomb, prend alors une coloration d'un rose violacé due à la formation de métaphosphate manganique.

Or, dans les mêmes conditions, les sels de fer et ceux des métaux alcalins ou terreux donnent une solution incolore, de sorte qu'on pourra déduire la quantité de manganèse de l'intensité de la coloration obtenue et cela sans recourir à la séparation préalable de ces sels.

L'avantage de cette méthode sur celle de M. Deshayes consiste dans la stabilité du métaphosphate manganique, qu'on peut filtrer au papier; voici, d'après M. Osmond, comment il convient d'opérer pour doser le manganèse dans un acier :

« On attaque $0^{gr},250$ de métal en copeaux par une petite quantité d'acide chlorhydrique, pour éliminer le carbone combiné et transformer en chlorures le fer et le manganèse. On chasse l'excès d'acide par évaporation vers 200°, et le résidu sec est repris par 3 ou 4 centimètres cubes d'acide azotique (densité = 1,20); on ajoute d'un seul coup (pour éviter la précipitation du métaphosphate ferrique qui, une fois précipité, se prend en masse et se redissout difficilement dans un excès de réactif) 30 centimètres cubes d'une solution au dixième de métaphosphate de soude, enfin on agite à plusieurs reprises avec du bioxyde de plomb, progressivement ajouté (2 ou 3 grammes en tout), jusqu'à ce que l'on sente une faible odeur de chlore ; on étend alors à 50 centimètres cubes avec de l'eau, dans une éprouvette jaugée, et l'on jette sur un double filtre plié en quatre.

« La liqueur filtrée, rose, est souvent un peu teintée de jaune, ce qui en rendrait la comparaison difficile; mais si l'action de l'oxyde puce n'a pas été prolongée outre mesure, cette coloration accidentelle, qui peut être attribuée à la formation de persels instables, s'atténue spontanément et tend à disparaître en peu d'heures.

« Il reste à mesurer le pouvoir colorant de la solution rose obtenue.

« Parmi tous les moyens de comparaison que possède la colorimétrie et qui pourraient être employés, j'ai toujours donné la préférence à l'usage d'une série de types où des quantités connues de manganèse sont amenées à l'état de métaphosphate manganique. Les termes successifs correspondent aux teneurs pour 100 de 0,10 — 0,20 — 0,30..... 0,80 — 0,90 — 1,20 — 1,40 — 1,60 — 1,80 et 2,00 de manganèse métallique pour $0^{gr},250$ de matière pesée, et sous le volume de 50 centimètres cubes. On range les verres de Bohême, bien calibrés et d'égal diamètre (soit 50 millimètres), qui contiennent les solutions types devant une glace dépolie exposée au nord, puis on amène l'essai à comparer, placé dans un verre identique à ceux des étalons, entre les deux termes qui le comprennent, et on estime au juger le chiffre des centièmes p. 100 ».

L'erreur moyenne peut être évaluée à $\frac{1}{50}$; la méthode ne donne donc de bons résultats que si la teneur en manganèse est inférieure à 4 p. 100.

Le seul inconvénient de ce procédé tient encore à l'altérabilité du métaphosphate manganique qu'on ne saurait conserver plus de quinze jours, de sorte qu'il n'est avantageux que dans les laboratoires où l'on fait journellement de nombreux dosages.

CHAPITRE IV

ANALYSE MICROCHIMIQUE

L'analyse spectrale nous a déjà fourni l'exemple d'une méthode permettant de caractériser un corps simple sur une quantité très petite de matière; les procédés que nous allons indiquer partagent, quoiqu'à un moindre degré, cette faculté avec les méthodes spectrales; mais en revanche ils ont l'avantage de permettre de déceler dans un mélange complexe, comme sont certaines roches, les différentes parties constituantes, alors que souvent, à première vue, le mélange paraît parfaitement intime.

Pour y parvenir, on isole, par le procédé que nous indiquerons plus loin, une petite parcelle de matière pure, on la traite avec les précautions que réclame sa petitesse par des réactifs appropriés, choisis de telle sorte que le corps qu'on veut mettre en évidence puisse donner un composé cristallisé insoluble ou peu soluble, qui dès lors se séparera et qu'on pourra examiner. La séparation préliminaire, l'examen des produits définitifs, se font d'ailleurs au microscope, en sorte qu'il est possible d'effectuer la séparation avec exactitude et de reconnaître instantanément, d'après la forme et au besoin les propriétés optiques des cristaux obtenus, l'espèce de substance en présence de laquelle on se trouve. Ce qui rend d'ailleurs les déterminations plus rapides, c'est qu'on se sert de cette méthode plutôt pour identifier une substance sur la nature de laquelle on a déjà des indications que comme méthode systématique d'analyse; réduite à ces termes, elle est extrêmement avantageuse, les renseignements qu'elle fournit sont rigoureux, la forme cristalline, quand elle est bien nette, permettant de caractériser une substance déterminée.

Examinons comment se font successivement :

1° La préparation de la matière ;
2° L'attaque;
3° L'examen des produits obtenus.

1° Préparation de la matière. — Supposons que l'on ait affaire à une roche; il est quelquefois possible d'en détacher les différents éléments sans la pulvériser; mais si cette opération est jugée nécessaire, on isole alors

les différents éléments par des tamisages suivis de lévigation. La matière peut être mise en suspension dans des liquides de densité élevée (liqueur de Thoulet, etc...) qui séparent le mélange en un certain nombre de parties; on peut aussi se servir des propriétés magnétiques des différentes parties du mélange en le soumettant à l'action d'un électro-aimant, etc., etc. Dans la majeure partie des cas, il est possible, par ces différents procédés, d'obtenir, sinon des matières pures, au moins des mélanges dans lesquels telle ou telle substance est très prédominante, et de choisir à l'aide d'une pincette ou d'une aiguille à préparer les grains sur lesquels on veut opérer. Si on emploie l'aiguille à préparer, on l'enduit de glycérine, et, pour en détacher les parcelles qui s'y sont attachées, il suffit de plonger son extrémité dans une goutte d'eau. S'il arrive que les particules sur lesquelles doivent porter les déterminations soient ou trop petites pour être isolées par les procédés précédents, ou tellement enchâssées dans la masse environnante qu'il soit impossible de les en séparer, il faut alors s'aider du microscope pour effectuer cette séparation et même, dans quelques cas, avoir recours à une attaque sur place. A cet effet, on taille une lame de la roche suffisamment mince pour qu'en l'enduisant de glycérine, elle devienne assez transparente pour qu'on y puisse retrouver au microscope, à l'aide d'un faible grossissement, le minéral qu'on veut essayer. On désagrège alors la lame dans le champ du microscope, au moyen d'une petite lame d'acier ou d'une aiguille, en commençant par la périphérie pour s'avancer vers le centre, en éliminant, au fur et à mesure, les particules étrangères. On arrive ainsi à isoler la matière à étudier.

Enfin, il peut être impossible d'arriver à séparer mécaniquement cette matière, et alors il faut, comme nous l'avons dit, effectuer l'attaque sur place. A cet effet, on enduit la lame mince d'une solution de baume du Canada dans l'éther, et on laisse sécher, soit à la température ordinaire, ce qui demande quelques heures, soit plus rapidement, en soumettant la plaque pendant quelque temps au bain-marie; puis à l'aide d'une pointe effilée on met à découvert la partie du minéral qu'on veut étudier.

Si l'on craint l'action des réactifs sur le baume, on peut, comme l'a proposé M. Strevy, recouvrir celui-ci d'une lame mince de verre percée d'un petit trou en entonnoir, qu'on place juste au-dessus de la partie à explorer. On chauffe au bain-marie, de manière à fondre le baume; la lame s'applique exactement sur le verre, mais du baume ressort par le petit trou; on laisse refroidir et on nettoie l'orifice avec un pinceau imbibé d'alcool, en prolongeant le lavage jusqu'à ce que le fond de l'entonnoir vu au microscope paraisse absolument dépouillé de baume.

Si l'attaque doit être faite à l'acide fluorhydrique, on remplace la lamelle de verre par une petite feuille de platine disposée de la même manière.

2° Attaque de la substance. — 1° Elle se fait dans des vases de platine de petite dimension et avec des réactifs absolument purs préalablement essayés par la méthode microchimique elle-même, de manière à s'assurer que, dans les conditions de leur emploi, ils ne sont pas susceptibles de fournir d'eux-mêmes des réactions produisant des cristaux comparables à ceux qu'ils

sont chargés de découvrir. L'attaque se fait souvent avec les acides chlorhydrique, nitrique, sulfurique ou fluorhydrique; puis la matière est reprise par l'eau chaude, filtrée si c'est nécessaire, ce qui suppose qu'on en a suffisamment; finalement on étend d'eau, ou on concentre, de telle sorte que la liqueur soit à peu près à 1 p. 100, ce qui correspond sensiblement à $\frac{1}{2}$ milligramme de matière dans une goutte;

2° Si la séparation du minéral a été impossible, l'attaque se fait sur une lame préparée comme nous l'avons indiqué plus haut. A cet effet, on dépose près de l'ouverture en entonnoir une goutte du liquide d'attaque, qu'on amène au contact avec la place à dissoudre au moyen d'un fil de platine qui permet d'éliminer les bulles d'air. S'il faut chauffer, on porte sur le bain-marie en intercalant une lame de carton et en prenant garde, en tout cas, d'élever la température jusqu'à fondre le baume de Canada, qui viendrait boucher l'orifice et interrompre l'action. Si l'attaque aux acides ne suffit pas, on a recours alors aux fondants dont nous avons signalé l'emploi à l'analyse des silicates, en opérant soit dans des creusets appropriés (porcelaine, argent, platine), soit dans une perle fondue au chalumeau.

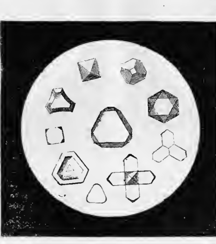
3° Analyse proprement dite. — Comme nous l'avons dit, on effectue plutôt des identifications que des analyses systématiques, et il suffit de quelques essais effectués, chacun sur une prise d'essai spéciale, pour arriver à reconnaître d'une manière définitive l'élément qu'on supposait; on conçoit cependant que dans certains cas ces réactions, dont la netteté est la base de la méthode, soient empêchées par la présence, dans la liqueur, de substances qu'il faut éliminer avant d'aller plus loin. Cette élimination se fait par les procédés ordinaires, c'est-à-dire par précipitation; or, à moins que la matière à reconnaître ne soit en quantité assez grande dans la solution ainsi mélangée d'un précipité, il est en général impossible de la découvrir par le réactif convenable sans une séparation préalable de la matière solide. Dans quelques cas, celle-ci se fait très bien avec un tube effilé, de 1 à 2 millimètres de diamètre, dont on plonge l'extrémité dans le liquide à isoler; si la substance solide a une densité relativement considérable, le liquide pénètre seul dans le tube capillaire, de sorte que la séparation est instantanée; si la densité est un peu moindre, la substance solide peut, elle aussi, pénétrer dans le tube.

Si ce procédé ne réussit pas, on peut en employer tel autre que l'on voudra, par exemple en plongeant dans le liquide l'extrémité d'une languette de papier de 2 à 3 centimètres de long sur 2 millimètres de large qu'on fait fonctionner comme siphon, ce qui permet de recueillir le liquide sur un plan de verre; on peut d'ailleurs laver le précipité en lui ajoutant quelques gouttes d'eau et continuant la filtration.

4° Exemples de réactions à cristaux. — Il nous resterait maintenant à passer en revue les diverses réactions qui permettent de caractériser soit les corps simples, soit, ce qui est souvent très délicat, des mélanges complexes. Nous nous contenterons d'indiquer comment on peut caractériser

quelques solutions métalliques simples, renvoyant pour de plus amples renseignements aux ouvrages spéciaux qu'il sera indispensable de consulter toutes les fois qu'on aura en vue des recherches suivies; ils contiennent, en très grand nombre, des figures qu'aucune description ne saurait remplacer et dont l'indication détaillée sortirait du cadre que nous nous sommes imposé (1).

Potassium. — Les deux réactions microchimiques les plus nettes des sels de potassium consistent dans la formation du chloroplatinate et du fluosilicate,



Chloroplatinate de potasse.
Fig. 103.

cate, tous deux insolubles et présentant tous deux des formes cristallines très nettes, comme on en peut juger par les figures (fig. 103 et 106).

On opère en liqueur neutre ou *faiblement* acide à laquelle on ajoute un peu d'une dissolution de chlorure de platine au centième. On voit alors les cristaux prendre naissance et se développer rapidement en présentant soit la forme d'octaèdres, soit même celle de cubes; ils sont d'ailleurs jaunes et d'une réfringence remarquable.

Le *fluosilicate de potassium* s'obtient en ajoutant à la liqueur potassique de l'acide hydrofluosilicique; il se présente ordinairement en cubes ou en cubo-octaèdres incolores; on l'obtient parfois aussi en dodécaèdres rhomboïdaux.

Quant aux autres sels, sulfate, carbonate (fig. 104), nitrate (fig. 105), ils sont

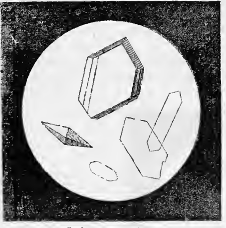
(1) Voir en particulier: Klement et Renard, *Réactions microchimiques à cristaux*. — Paris-Bruxelles, 1886.

Behrens. — *Mikrochemische Methoden zur Mineralanalyse Verslagen en mededeelingen der Koninglijke Akademie van wetenschappen*, 1882.

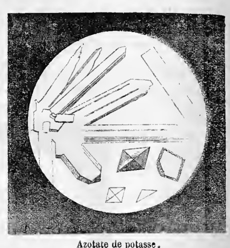
E. Boricky. — *Elemente einer neuen chemisch-mikroscopichen Mineral-und Gesteinsanalyse* (*Archiv. der naturw Landesdurchforsehung von Böhmen*, t. III). Prague, 1877.

Haushofer. — *Mikroskopische Reactionen. Eine Anleitung zur Erkennung verschiedener Elemente unter den Mikroskop, als Supplement zu den Methoden der qualitativen Analyse.* — Braunsehweig. Vieweg, 1885, auxquels nous avons emprunté les figures.

solubles; on ne peut donc constater leur forme que sur des résidus d'évaporation. Néanmoins, comme elle est très caractéristique, on ne doit pas négliger



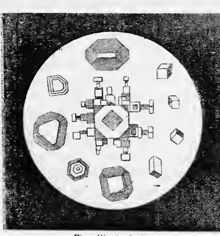
Carbonate de p tasse.
Fig. 104.



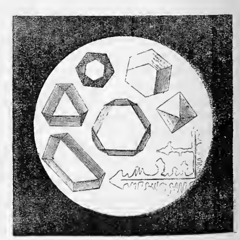
Azotate de potasse.
Fig. 105.

leur examen toutes les fois que cela est possible. Les cristaux d'alun (fig. 107), quand on peut les former, permettent aussi de reconnaître facilement le potassium.

Sodium. — Le fluosilicate de sodium (fig. 108) est plus soluble que celui de potassium; il se présente en cristaux prismatiques à six pans le plus souvent



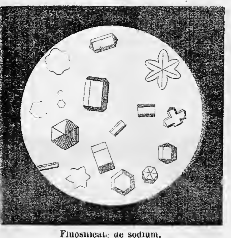
Fluosilicate de Ko.
Fig. 106.



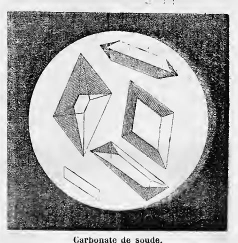
Alun.
Fig. 107.

surmontés de pyramides très surbaissées; ils ont alors fréquemment l'apparence de tables aplaties. La formation du carbonate de soude (fig. 109) s'utilise dans les mêmes conditions que celle du carbonate de potasse.

Une des réactions les plus sensibles des sels de soude est celle qui correspond à la formation de l'acétate double de sodium et d'uranyle, $C^4H^3NaO^4 + UO^2, C^4H^6O^8$, qu'on obtient avec l'acétate d'uranyle. La meilleure manière de

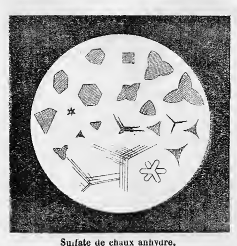


Fluosilicate de sodium.
Fig. 108.

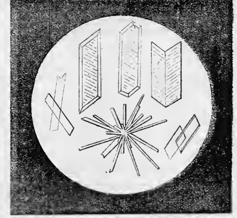


Carbonate de soude.
Fig. 109.

le produire consiste à placer le sel de soude solide dans la liqueur uranique. On donne alors naissance à des octaèdres très nets donnant lieu à des macles d'un jaune verdâtre pâle.



Sulfate de chaux anhydre.
Fig. 110.



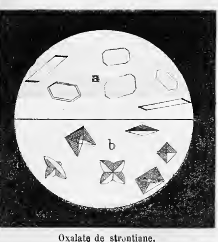
Sulfate de chaux hydraté.
Fig. 111.

Calcium. — La formation du sulfate de chaux hydraté dont les cristaux aciculaires sont très nets, qu'ils soient isolés, ou qu'ils soient réunis en masses radiées comme ceux qu'on voit sur la figure (fig. 111), donne une réaction sensible des sels de chaux. Si on les dissout dans de l'acide sulfurique concentré, ils don-

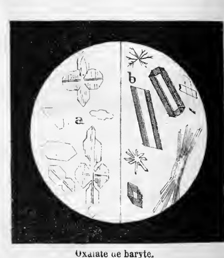
nent, par refroidissement dans la liqueur chaude, des cristaux anhydres de sulfate de chaux (fig. 110). Cette réaction très sensible permet de retrouver une trace extrêmement faible (0mg,0005) de chaux.

Nous rappelons, sans nous y arrêter davantage, la forme si connue de l'oxalate de chaux qui pourra aussi servir à caractériser le calcium.

Strontium. — Les sels de strontiane donnent avec l'acide oxalique un précipité d'oxalate formé de cristaux clinorhombiques. A froid ils présentent surtout des formes octaédriques (fig. 112 *b*); à chaud on obtient surtout des tables ayant la forme de parallélogrammes parfois modifiés de manière à présenter six ou huit pans (fig. 112 *a*).



Oxalate de strontiane.
Fig. 112.



Oxalate de baryte.
Fig. 113.

Baryum. — Il se reconnaît bien au moyen de l'acide oxalique, en opérant soit en liqueur froide, soit dans une solution chaude.

A froid, on obtient (fig. 113 *a*) des cristaux aciculaires clinorhombiques qui agissent fortement sur la lumière polarisée, ce qui permet de les distinguer facilement de ceux d'acide oxalique qui pourraient se former en même temps.

Si l'on opère à chaud, on obtient des tables hexagonales allongées (fig. 113 *b*).

On le voit, dans aucun cas on n'obtient de formes octaédriques, ce qui est avantageux pour séparer le baryum d'avec le calcium et le strontium, dont les oxalates présentent toujours des échantillons de ces formes.

Le sulfate de baryte, dont l'emploi est si précieux dans l'analyse ordinaire, ne peut être ici d'aucun usage, puisqu'il est amorphe.

Magnésium. — On a recours pour le reconnaître à la réaction de ses sels sur le phosphate de soude, et on réussit bien avec des dissolutions étendues qui donnent les cristaux les plus gros. Voici comment M. Streng recommande d'opérer : On ajoute au sel magnésien un peu de chlorhydrate d'ammoniaque et

on dépose l'une à côté de l'autre une goutte du liquide ainsi préparé et une goutte



Phosphate ammoniaco-magnésien.
Fig. 114.

de phosphate de soude, puis on porte à 100 degrés et on laisse refroidir après avoir réuni les deux gouttes; on obtient ainsi de magnifiques cristaux (fig. 114).

Cobalt. — On le caractérise en formant, soit le chlorure chloro-purpuréo-cobaltique, soit l'azotite double de cobalt et de potasse. Le premier s'obtient en chauffant la liqueur additionnée d'ammoniaque en excès et de permanganate de

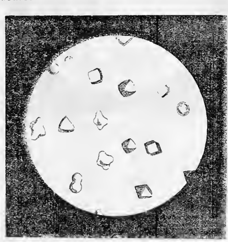


Azotite de potasse et de cobalt.
Fig. 115.

potasse, avec un excès d'acide chlorhydrique et filtrant, si c'est nécessaire. On obtient de petits octaèdres orthorhombiques violet pourpre très nets.

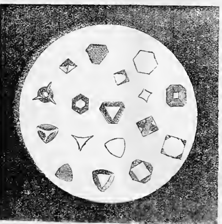
Les cristaux d'azotite double (fig. 115) sont jaunes, et se forment avec les précautions que nous avons indiquées (p. 53).

Molybdène. — Quel que soit le composé de molybdène qu'on ait à examiner, on le transforme d'abord en molybdate de potasse, ce que l'on fait aisément en le fondant avec cinq fois son poids de nitre et autant de carbonate de potasse, puis reprenant la masse refroidie par de l'eau et un léger excès d'acide nitrique. Pour caractériser le molybdène dans la liqueur, on ajoute à celle-ci une petite quantité de phosphate de potasse et on chauffe; il ne tarde pas à se former des cristaux jaunes de phosphomolybdate de potasse (fig. 116), assez peu nets parce que leurs angles sont arrondis, mais dans lesquels on retrouve cependant des octaèdres ou des dodécaèdres rhomboïdaux.

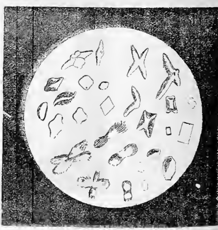


Phosphomolybdate de potasse.
Fig. 116.

Argent. — On sait que le chlorure d'argent est soluble, surtout à chaud,



Chlorure d'argent.
Fig. 117.

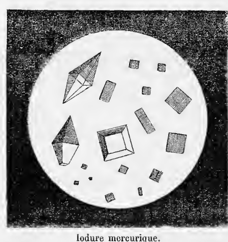


Arséniate et phosphate d'argent.
Fig. 118.

dans l'acide chlorhydrique, d'où il se dépose par refroidissement en petits cristaux réguliers présentant surtout les formes de l'octaèdre et du cubo-octaèdre

(fig. 117). Les arséniate et phosphate d'argent présentent aussi des apparences qui permettent de caractériser ce métal (fig. 118).

Mercure. — Les cristaux d'iodure mercurique (fig. 119), dont la couleur est si nette, se présentent en pyramides aiguës, mais on doit, pour les produire,



Iodure mercurique.
Fig. 119.

n'ajouter que très lentement l'iodure alcalin dans le sel de mercure; le changement de coloration de ces cristaux qui jaunissent sous l'action de la chaleur est un caractère extrêmement net de l'iodure de mercure.



CALCUL DES ANALYSES

Il est assez rare qu'une analyse conduise à peser précisément la substance qu'on cherche à doser ; le plus généralement, on évalue le poids d'une de ses combinaisons, et pour en déduire celui du corps cherché un petit calcul est nécessaire.

Supposons, par exemple, qu'il s'agisse de doser le chlore contenu dans une liqueur ; on le précipite à l'état de chlorure d'argent que l'on pèse ; soit 257,4 le poids de chlorure trouvé, celui x du chlore correspondant sera donné par la relation :

$$x = \frac{257,4 \times 35,5}{143,9}$$

ou d'une manière générale par :

$$x = \frac{P \times e}{E}$$

en désignant par P le poids du composé pesé, E son équivalent, e celui du corps à doser.

Le calcul exige donc : 1° qu'on cherche dans les tables les équivalents e et E ; 2° qu'on effectue une multiplication et une division.

Les tableaux suivants, empruntés à Frésénius (1), permettent d'éviter ces recherches multiples et de les remplacer par l'addition de trois ou quatre nombres qu'on y lit immédiatement.

Dans une première colonne sont rangés, par ordre alphabétique, les principaux corps simples ; en regard de chacun d'eux, et dans une deuxième colonne, sont inscrits les principaux composés dans lesquels on a l'habitude de les faire entrer pour les doser.

Comme il peut arriver qu'on ait à évaluer non pas le corps simple de la première colonne, mais un de ses composés, une troisième colonne contient, à côté du corps simple, celles de ses combinaisons que l'on recherche le plus fréquemment.

Grâce à cette disposition et à l'ordre alphabétique adopté, il est facile de trouver immédiatement une ligne de la troisième colonne qui contienne le nom du corps à doser en regard du composé qu'on a pesé. Dès lors on conçoit que si l'on a calculé d'avance et inscrit en regard de la ligne considérée, et sur neuf colonnes, les quantités du corps cherché qui correspondent à 1, 2 .... 9, parties du corps pesé, le calcul précédent s'effectuera au moyen d'une simple addition.

Dans l'exemple cité plus haut on aurait :

200,0 de chlorure d'argent correspondent à	49,460000	de chlore.
50,0	12,364900	—
7,0	1,731080	—
0,4	0,098919	—
257,4	63,654899	—

(1) *Traité d'analyse chimique quantitative*, par R. Frésénius. — Traduction de L. Gautier, 6e édition, Paris, Savy, 1891.

ÉLÉMENTS	COMPOSÉS PESÉS	CORPS CHERCHÉS	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Aluminium Al = 13,75.	*Alumine* Al^2O^3 = 51,50.	*Aluminium* Al^2 = 27,50.	0,53398	1,06796	1,60194	2,13592	2,66990	3,20389	3,73787	4,27185	4,80583
Ammonium AzH^4 = 18,04.	*Chlorure d'ammonium et de platine* $AzH^4Cl, PtCl^2$ = 223,01.	*Oxyde d'ammonium* AzH^4O = 26,04.	0,11677	0,23353	0,35030	0,46706	0,58383	0,70060	0,81736	0,93413	1,05089
		Ammoniaque AzH^3 = 17,04.	0,07641	0,15282	0,22923	0,30564	0,38205	0,45845	0,53486	0,61127	0,68768
Antimoine Sb = 122.	*Oxyde d'antimoine* SbO^3 = 146.	*Antimoine* Sb = 122.	0,83562	1,67123	2,50685	3,34247	4,17808	5,01370	5,84931	6,68493	7,72055
	Protosulfure d'antimoine SbS^3 = 170.	*Antimoine* Sb = 122.	0,71765	1,43529	2,15294	2,87059	3,58824	4,30588	5,02353	5,74118	6,48582
		Oxyde d'antimoine SbO^3 = 146.	0,85882	1,71765	2,57647	3,43530	4,29412	5,15294	6,01177	6,87059	7,22942
Argent Ag = 107,93.	*Chlorure d'argent* AgCl = 143,39.	*Argent* Ag = 107,93.	0,75270	1,50540	2,25811	3,01081	3,76351	4,51621	5,26892	6,02162	6,77432
		Oxyde d'argent AgO = 115,93.	0,80849	1,61699	2,42548	3,23398	4,04247	4,85096	5,65946	6,46795	7,27645
Arsenic As = 75.	*Acide arsénieux* AsO^3 = 99.	*Arsenic* As = 75.	0,75758	1,51515	2,27273	3,03030	3,78788	4,54545	5,30303	6,06061	6,81818
	Trisulfure d'arsenic AsS^3 = 123.	*Arsenic* As = 75.	0,60976	1,21951	1,82927	2,43902	3,04878	3,65854	4,26829	4,87805	5,48780
	Arséniate ammoniaco-magnésien $2MgO, AzH^4O, AsO^5, HO$ = 190,04.	*Arsenic* As = 75.	0,39465	0,78931	1,18396	1,57862	1,97327	2,36792	2,76258	3,15723	3,55189
		Acide arsénieux AsO^3 = 99.	0,52094	1,04189	1,56283	2,08377	2,60472	3,12566	3,64660	4,16754	4,68849
	Arséniate de magnésie $2MgO, AsO^5$ = 155.	*Arsenic* As = 75.	0,48387	0,96774	1,45161	1,93548	2,41936	2,90323	3,38710	3,87097	4,35484
		Acide arsénieux AsO^3 = 99.	0,63871	1,27742	1,91613	2,55484	3,19355	3,83226	4,47097	5,10968	5,74839
Azote Az = 14,04.	*Chlorure d'ammonium et de platine* $AzH^4Cl, PtCl^2$ = 223,01.	*Azote* Az = 14,04.	0,06296	0,12591	0,18887	0,25183	0,31479	0,37774	0,44070	0,50366	0,56661
	Platine Pt = 98,59.	*Azote* Az = 14,04.	0,14241	0,28482	0,42722	0,56963	0,71204	0,85445	0,99686	1,13926	1,28167
Baryum Ba = 68,50.	*Sulfate de baryte* BaO, SO^3 = 116,50.	*Baryte* BaO = 76,50.	0,65665	1,31330	1,96996	2,62661	3,28326	3,93991	4,59656	5,25322	5,90987
	Carbonate de baryte BaO, CO^2 = 98,50.	*Baryte* BaO = 76,50.	0,77665	1,55330	2,32995	3,10660	3,88325	4,65990	5,43655	6,21320	6,98985

ÉLÉMENTS	COMPOSÉS PESÉS	CORPS CHERCHÉS	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Bismuth $Bi = 208,00$.	*Oxyde de bismuth* $BiO^3 = 232,09$.	*Bismuth* $Bi = 208,00$.	0,89655	1,79310	2,68966	3,58621	4,48276	5,37931	6,27586	7,17242	8,06897
	Sulfure de bismuth $BiS^3 = 256,00$.	*Bismuth* $Bi = 208,00$.	0,81250	1,62500	2,43750	3,25000	4,06250	4,87500	5,68750	6,50000	7,31250
Bore $B = 11,00$.	*Acide borique* $BO^3 = 35$.	*Bore* $B = 11,00$.	0,31429	0,62857	0,94286	1,25714	1,57143	1,88572	2,20000	2,51429	2,82857
Brome $Br = 79,95$.	*Bromure d'argent* $AgBr = 187,88$.	*Brome* $Br = 79,95$.	0,42554	0,85108	1,27661	1,70215	2,12769	2,55323	2,97877	3,40430	3,82984
Cadmium $Cd = 56,00$.	*Oxyde de cadmium* $CdO = 64,00$.	*Cadmium* $Cd = 56$.	0,87500	1,75000	2,62500	3,50000	4,37500	5,25000	6,12500	7,00000	7,87500
	Sulfate de cadmium $CdO, SO^3 = 104,00$.	*Cadmium* $Cd = 56$.	0,53846	1,07692	1,61539	2,15385	2,69231	3,23077	3,76923	4,30770	4,84616
		Oxyde de cadmium $CdO = 64,00$.	0,61539	1,23077	1,84616	2,46154	3,07693	3,69231	4,30770	4,92308	5,53847
	Sulfure de cadmium $CdS = 72,00$.	*Cadmium* $Cd = 56$.	0,77778	1,55556	2,33333	3,11111	3,88889	4,66667	5,44445	6,22222	7,00000
		Oxyde de cadmium $CdO = 64,00$.	0,88889	1,77778	2,66667	3,55556	4,44445	5,33333	6,22222	7,11111	8,00000
Calcium $Ca = 20$.	*Chaux* $CaO = 28$.	*Calcium* $Ca = 20$.	0,71429	1,42857	2,14286	2,85714	3,57143	4,28571	5,00000	5,71429	6,42857
	Sulfate de chaux $CaO, SO^3 = 68$.	*Chaux* $CaO = 28$.	0,41176	0,82353	1,23529	1,64706	2,05882	2,47059	2,88235	3,29412	3,70588
	Carbonate de chaux $CaO, CO^2 = 50$.	*Chaux* $CaO = 28$.	0,56000	1,12000	1,68000	2,24000	2,80000	3,36000	3,92000	4,48005	5,04000
Carbone $C = 6$.	*Acide carbonique* $CO^2 = 22$.	*Carbone* $C = 6$.	0,27273	0,54545	0,81818	1,09091	1,36364	1,63636	1,90909	2,18182	2,45454
Chlore $Cl = 35,46$.	*Chlorure d'argent* $AgCl = 143,39$.	*Chlore* $Cl = 35,46$.	0,24730	0,49460	0,74189	0,98919	1,23649	1,48379	1,73108	1,97838	2,22568
	Argent $Ag = 107,93$.	*Chlore* $Cl = 35,46$.	0,32855	0,65709	0,98564	1,31418	1,64273	1,97128	2,29982	2,62837	2,95691
Chrome $Cr = 26,24$.	*Oxyde de chrome* $Cr^2O^3 = 76,48$.	*Chrome* $Cr^2 = 52,48$.	0,68619	1,37238	2,05858	2,74477	3,43096	4,11715	4,80334	5,48954	6,17573
		Acide chromique $2CrO^3 = 100,48$.	1,31381	2,62762	3,94142	5,25523	6,56904	7,88285	9,19666	10,51046	11,82427
Cobalt $Co = 29,50$.	*Cobalt* $CO = 29,50$.	*Protoxyde de cobalt* $CoO = 37,50$.	1,27119	2,54237	3,81356	5,08475	6,35593	7,62712	8,89831	10,16949	11,44067
	Azotite de cobalt et de potasse $Co^2O^3, 3KO, 5AzO^3 + 2HO = 432,59$.	*Protoxyde de cobalt* $2CoO = 75,00$.	0,17337	0,34675	0,52012	0,69350	0,86687	1,04024	1,21362	1,38699	1,56036

ÉLÉMENTS	COMPOSÉS PESÉS	CORPS CHERCHÉS	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Cobalt $Co = 29,50$.	*Azotite de cobalt et de potasse* $Co^2O^3, 3KO, 5AzO^3 + 2HO = 432,59$.	*Cobalt* $2Co = 59,00$.	0,13639	0,27278	0,40916	0,54555	0,68194	0,81833	0,95472	1,09110	1,22749
Cuivre $Cu = 31,70$.	*Bioxyde de cuivre* $CuO = 39,70$.	*Cuivre* $Cu = 31,70$.	0,79849	1,59698	2,39547	3,19395	3,99244	4,79093	5,58942	6,38791	7,18640
	Protosulfure de cuivre $Cu^2S = 79,40$.	*Cuivre* $Cu = 31,70$.	0,79849	1,59698	2,39547	3,19395	3,99244	4,79093	5,58942	6,38791	7,18640
Étain $Sn = 59,00$.	*Bioxyde d'étain* $SnO^2 = 75,00$.	*Étain* $Sn = 59,00$.	0,78667	1,57333	2,36000	3,14667	3,93333	4,72000	5,50667	6,29333	7,08000
		Protoxyde d'étain $SnO = 67,00$.	0,89333	1,78667	2,68000	3,57333	4,46667	5,36000	6,25333	7,14667	8,04000
Fer $Fe = 28,00$.	*Peroxyde de fer* $Fe^2O^3 = 80$.	*Fer* $Fe^2 = 56$.	0,70000	1,40000	2,10000	2,80000	3,50000	4,20000	4,90000	5,60000	6,30000
		Protoxyde de fer $2FeO = 72$.	0,90000	1,80000	2,70000	3,60000	4,50000	5,40000	6,30000	7,20000	8,10000
	Sulfure de fer $FeS = 44$.	*Fer* $Fe = 28$.	0,63636	1,27273	1,90909	2,54546	3,18182	3,81818	4,45455	5,09091	5,72728
Fluor $F = 19,00$.	*Fluorure de calcium* $CaF = 39,00$.	*Fluor* $F = 19,09$.	0,48718	0,97435	1,46154	1,94872	2,43590	2,92307	3,40027	3,89743	4,38461
	Fluorure de silicium $SiF^2 = 52$.	*Fluor* $F^2 = 38,00$.	0,73077	1,46154	2,19231	2,92308	3,65385	4,38461	5,11538	5,84615	6,57692
Hydrogène $H = 1$.	*Eau* $HO = 9,00$.	*Hydrogène* $H = 1,00$.	0,11111	0,22222	0,33333	0,44444	0,55556	0,66667	0,77778	0,88889	1,00000
Iode $I = 126,85$.	*Iodure d'argent* $AgI = 234,78$.	*Iode* $I = 126,85$.	0,54029	1,08059	1,62088	2,16117	2,70147	3,24176	3,78105	4,32234	4,86264
	Iodure de palladium $PdI = 180,14$.	*Iode* $I = 126,85$.	0,70417	1,40835	2,11252	2,81670	3,52087	4,22504	4,92922	5,63339	6,33757
Lithium $Li = 7,02$.	*Lithine* $LiO = 15,02$.	*Lithium* $Li = 7,02$.	0,46738	0,93475	1,40213	1,86951	2,33688	2,80426	3,27164	3,73902	4,20639
Magnésium $Mg = 12,00$.	*Magnésie* $MgO = 20$.	*Magnésium* $Mg = 12,00$.	0,60000	1,20000	1,80000	2,40000	3,00000	3,60000	4,20000	4,80000	5,40000
	Sulfate de magnésie $MgO, SO^3 = 60$.	*Magnésie* $MgO = 20$.	0,33333	0,66667	1,00000	1,33333	1,66667	2,00000	2,33333	2,66667	3,00000
	Pyrophosphate de magnésie $2MgO, PO^5 = 111$.	*Magnésie* $2MgO = 40$.	0,36036	0,72072	1,08108	1,44144	1,80180	2,16216	2,52252	2,88288	3,24324
Manganèse $Mn = 27,5$.	*Protoxyde de manganèse* $MnO = 35,5$.	*Manganèse* $Mn = 27,5$.	0,77465	1,54930	2,32394	3,09859	3,87324	4,64789	5,42254	6,19718	6,97183

ÉLÉMENTS	COMPOSÉS PESÉS	CORPS CHERCHÉS	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Manganèse $Mn = 27,5$.	*Sesquioxyde de manganèse* $Mn^2O^3 = 79,00$.	*Manganèse* $Mn^2 = 55,00$.	0,69620	1,39241	2,08861	2,78481	3,48102	4,17722	4,87342	5,56962	6,26583
	Oxyde salin de manganèse $Mn^3O^4 = 114,50$.	*Manganèse* $Mn^3 = 82,50$.	0,72052	1,44105	2,16157	2,88210	3,60262	4,32314	5,04367	5,76419	6,48472
	Sulfure de manganèse $MnS = 43,5$.	*Manganèse* $Mn = 27,5$.	0,63218	1,26437	1,89655	2,52874	3,16092	3,79310	4,42529	5,05747	5,68966
		Protoxyde de mang. $MnO = 35,5$.	0,81609	1,63218	2,44828	3,26437	4,08046	4,89655	5,71264	6,52874	7,34483
	Sulfate de protoxyde de manganèse $MnO, SO^3 = 75,5$.	*Protoxyde de mang.* $MnO = 35,5$.	0,47020	0,94040	1,41060	1,88080	2,35100	2,82119	3,29139	3,76159	4,23179
Mercure $Hg = 100,00$.	*Mercure* $Hg = 100,00$.	*Protoxyde de mercure* $Hg^2O = 208$.	1,04000	2,08000	3,12000	4,16000	5,20000	6,24000	7,28000	8,32000	9,36000
	Mercure $Hg^2 = 200,00$.	*Bioxyde de mercure* $HgO = 108$.	1,08000	2,16000	3,24000	4,32000	5,40000	6,48000	7,56000	8,64000	9,72000
	Protochlorure de mercure $Hg^2Cl = 235,46$.	*Mercure* $Hg^2 = 200,00$.	0,84940	1,69880	2,54820	3,39760	4,24701	5,09641	5,94581	6,79521	7,64461
	Sulfure de mercure $HgS = 116,00$.	*Mercure* $Hg = 100,00$.	0,86204	1,72414	2,58621	3,44828	4,31035	5,17241	6,03448	6,89655	7,75862
Nickel $Ni = 29,5$.	*Protoxyde de nickel* $NiO = 37,5$.	*Nickel* $Ni = 29,50$.	0,78667	1,57333	2,36000	3,14667	3,93334	4,72000	5,50667	6,29334	7,08800
	Nickel $Ni = 29,50$.	*Protoxyde de nickel* $NiO = 37,5$.	1,27119	2,54237	3,81356	5,08475	6,35593	7,62712	8,89831	10,16949	11,44067
Phosphore $P = 31,00$.	*Pyrophosphate de magnésie* $2MgO, PO^5 = 111$.	*Phosphore* $P = 31,00$.	0,27928	0,55856	0,83784	1,11712	1,39640	1,67567	1,95495	2,23423	2,51351
		Acide phosphorique $PO^5 = 71,00$.	0,63964	1,27928	1,91892	2,55856	3,19820	3,83784	4,47748	5,11712	5,75676
	Phosphate d'urane $2U^2O^3, PO^5 = 356,00$.	*Acide phosphorique* $PO^5 = 71,00$.	0,19910	0,39821	0,59731	0,79641	0,99551	1,19462	1,39372	1,59282	1,79193
Plomb $Pb = 103,50$.	*Oxyde de plomb* $PbO = 111,50$.	*Plomb* $Pb = 103,50$.	0,92825	1,85650	2,78475	3,71300	4,64126	5,56951	6,49776	7,42601	8,35426
	Sulfate de plomb $PbO, SO^3 = 151,50$.	*Plomb* $Pb = 103,50$.	0,68317	1,36634	2,04951	2,73267	3,41584	4,09901	4,78218	5,46534	6,14851
		Oxyde de plomb $PbO = 111,50$.	0,73597	1,47195	2,20792	2,94390	3,67987	4,41584	5,15182	5,88779	6,62377
	Sulfure de plomb $PbS = 119,50$.	*Plomb* $Pb = 103,50$.	0,86611	1,73222	2,59833	3,46444	4,33055	5,19665	6,06276	6,92887	7,79498
		Oxyde de plomb $PbO = 111,50$.	0,93305	1,86611	2,79916	3,73222	4,66527	5,59332	6,53138	7,46443	8,39749

ÉLÉMENTS	COMPOSÉS PESÉS	CORPS CHERCHÉS	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Potassium $K = 39,13$.	*Sulfate de potasse* $KO, SO^3 = 87,13$.	*Potasse* $KO = 47,13$.	0,54092	1,08183	1,62275	2,16366	2,70458	3,24550	3,78641	4,32733	4,86824
	Azotate de potasse $KO, AzO^5 = 101,17$.	*Potasse* $KO = 47,13$	0,46585	0,93170	1,39755	1,86340	2,32925	2,79510	3,26095	3,72680	4,19265
	Chlorure de potassium $KCl = 74,59$.	*Potassium* $K = 39,13$.	0,52460	1,04920	1,57380	2,09846	2,62301	3,14761	3,67221	5,19681	4,72141
		Potasse $KO = 47,13$.	0,63185	1,26371	1,89556	2,52742	3,15927	3,79112	4,42298	5,05483	5,68669
	Chlorure de potassium et de platine $KCl, PtCl^2 = 244,10$.	*Potasse* $KO = 47,13$.	0,19308	0,38615	0,57923	0,77231	0,96538	1,15846	1,35154	1,54461	1,73769
		Chlor. de potassium $KCl = 74,59$.	0,30557	0,61114	0,91671	1,22229	1,52786	1,83343	2,13900	2,44457	2,75014
Silicium $Si = 14,00$.	*Acide silicique* $SiO^2 = 30,00$.	*Silicium* $Si = 14,00$.	0,46667	0,93333	1,40000	1,86667	2,33333	2,80000	3,26667	3,73333	4,20000
Sodium $Na = 23,04$.	*Sulfate de soude* $NaO, SO^3 = 71,04$.	*Soude* $NaO = 31,04$.	0,43694	0,87387	1,31081	1,74775	2,18469	2,62162	3,05856	3,49550	3,93243
	Azotate de soude $NaO, AzO^5 = 85,08$.	*Soude* $NaO = 31,04$.	0,36483	0,72967	1,09450	1,45933	1,82417	2,18900	2,55383	2,91866	3,28350
	Carbonate de soude $NaO, CO^2 = 53,04$.	*Soude* $NaO = 31,04$.	0,58522	1,17044	1,75566	2,34088	2,92610	3,51131	4,09653	4,68175	5,26697
	Chlorure de sodium $NaCl = 58,50$.	*Soude* $NaO = 31,04$.	0,53060	1,06120	1,59180	2,12239	2,65299	3,18359	3,71419	4,24478	4,77538
		Sodium $Na = 23,04$.	0,39385	0,78769	1,18144	1,57538	1,96923	2,36308	2,75692	3,15077	3,54461
Soufre $S = 16,00$.	*Sulfate de baryte* $BaO, SO^3 = 116,50$.	*Acide sulfurique* $SO^3 = 40,00$.	0,34335	0,68670	1,03004	1,37339	1,71674	2,06009	2,40343	2,74778	3,09013
		Soufre $S = 16,00$.	0,13734	0,27468	0,41202	0,54936	0,68670	0,83403	0,96137	1,09871	1,23605
Strontium $Sr = 43,75$.	*Sulfate de strontiane* $SrO, SO^3 = 91,75$.	*Strontiane* $SrO = 51,75$.	0,56403	1,12807	1,69210	2,25613	2,82017	3,38420	3,94823	4,51226	5,07630
	Carbonate de strontiane $SrO, CO^2 = 73,75$.	*Strontiane* $SrO = 51,75$.	0,70170	1,40339	2,10509	2,80678	3,50848	4,21017	4,91187	5,61356	6,31526
Zinc $Zn = 32,53$.	*Oxyde de zinc.* $ZnO = 40,53$.	*Zinc* $Zn = 32,53$.	0,80262	1,60523	2,40785	3,21046	4,01308	4,81569	5,61831	6,42092	7,22354
	Sulfure de zinc $ZnS = 48,53$.	*Zinc* $Zn = 32,53$.	0,67031	1,34061	2,01092	2,68123	3,35154	4,02184	4,69215	5,36246	6,03276
		Oxyde de zinc $ZnO = 40,53$.	0,83515	1,67031	2,50546	3,34062	4,17577	5,01092	5,84608	6,68123	7,51639

TABLEAU DES ÉQUIVALENTS DES PRINCIPAUX CORPS SIMPLES

Aluminium	13,75	Mercure	100,00
Antimoine	122,00	Molybdène	48,00
Argent	107,93	Nickel	29,50
Arsenic	75,00	Niobium	48,90
Azote	14,04	Or	98,30
Baryum	68,50	Osmium	99,50
Bismuth	208,00	Oxygène	8,00
Bore	11,00	Palladium	53,20
Brome	79,95	Phosphore	31,00
Cadmium	56,00	Platine	98,60
Calcium	20,00	Plomb	103,50
Carbone	6,00	Potassium	39,13
Cérium	46,00	Rhodium	52,20
Chlore	35,46	Rubidium	85,00
Chrome	26,24	Ruthénium	52,20
Cobalt	29,50	Sélénium	39,80
Cæsium	133,00	Silicium	14,00
Cuivre	31,70	Sodium	23,04
Didyme	48,00	Soufre	16,00
Étain	59,00	Strontium	43,75
Fer	28,00	Tantale	68,80
Fluor	19,00	Tellure	64,20
Glucinium	9,00	Thallium	203,00
Hydrogène	1,00	Thorium	59,50
Indium	36,70	Titane	24,50
Iode	126,85	Tungstène	92,00
Iridium	98,60	Uranium	59,80
Lanthane	46,20	Vanadium	51,10
Lithium	7,02	Yttrium	29,90
Magnésium	12,00	Zinc	32,53
Manganèse	27,50	Zirconium	33,60

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

GÉNÉRALITÉS

CHAPITRE PREMIER

MÉTHODES D'ANALYSE

CHAPITRE II

DES OPÉRATIONS QUE L'ON DOIT FAIRE SUBIR A UNE SUBSTANCE AVANT DE LA SOUMETTRE A L'ANALYSE

CHAPITRE III

DES RÉACTIFS PRINCIPAUX EMPLOYÉS EN ANALYSE

DEUXIÈME PARTIE

MATIÈRES MÉTALLIQUES

CHAPITRE PREMIER

MÉTAUX INDUSTRIELS

CHAPITRE II

MÉTAUX NATIFS

CHAPITRE III

ALLIAGES

CHAPITRE IV

FERS — FONTES — ACIERS

CHAPITRE V

OXYDES

CHAPITRE VI

SULFURES

CHAPITRE VII

CHLORURES — BROMURES — IODURES — FLUORURES

CHAPITRE VIII

ARSÉNIURES

CHAPITRE IX

CARBONATES

CHAPITRE X

SULFATES

CHAPITRE XI

NITRATES

CHAPITRE XII

PHOSPHATES

CHAPITRE XIII

COMPOSÉS DIVERS

CHAPITRE XIV

SILICATES

TROISIÈME PARTIE

MATIÈRES NON MÉTALLIQUES

QUATRIÈME PARTIE

DOSAGE DES ÉLÉMENTS MINÉRAUX DANS LES MATIÈRES ORGANIQUES OU ORGANISÉES

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS

CHAPITRE II

RECHERCHE DES MATIÈRES MINÉRALES DES TISSUS ORGANISÉS

CHAPITRE III

RECHERCHE DES MATIÈRES TOXIQUES DANS LES EMPOISONNEMENTS

CINQUIÈME PARTIE

EAUX

CHAPITRE PREMIER

ANALYSE DES EAUX ORDINAIRES ET DES EAUX MINÉRALES

CHAPITRE II

ANALYSE BACTÉRIOLOGIQUE DES EAUX

CHAPITRE III

GAZ DISSOUS DANS LES EAUX

CHAPITRE IV

ANALYSE DE L'EAU DE MER ET DES EAUX MÈRES DES SALINES

SIXIÈME PARTIE

ANALYSES VOLUMÉTRIQUES OU PAR LIQUEURS TITRÉES

CHAPITRE PREMIER

CHAPITRE II

I. MATÉRIEL EMPLOYÉ DANS LES ANALYSES VOLUMÉTRIQUES

CHAPITRE III

PRÉPARATION DES LIQUEURS TITRÉES

CHAPITRE IV

CONSERVATION DES LIQUEURS TITRÉES

CHAPITRE V

DES RÉACTIFS INDICATEURS ET COLORÉS

CHAPITRE VI

MÉTHODES VOLUMÉTRIQUES

SEPTIÈME PARTIE

ANALYSES ÉLECTROLYTIQUES

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS

CHAPITRE II

DOSAGE DES MÉTAUX

CHAPITRE III

EXEMPLES D'ANALYSES ÉTECTROLYTIQUES

HUITIÈME PARTIE

MÉTHODES DIVERSES

CHAPITRE PREMIER

ANALYSE SPECTRALE

CHAPITRE II

ANALYSES AU CHALUMEAU

CHAPITRE III

ANALYSE COLORIMÉTRIQUE

CHAPITRE IV

ANALYSE MICROCHIMIQUE

FIN DE LA TABLE ANALYTIQUE

TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES

B

C

D

E

S

T

V



FIN DE LA TABLE ALPHABÉTIQUE

PARIS. — IMPRIMERIE C. MARPON ET E. FLAMMARION, RUE RACINE, 26.